T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

par

André RUBIO

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESISTIVITE DU DIOXYDE D'URANIUM EN RELATION AVEC SA MICROSTRUCTURE

Soutenue le 10 mars 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	J.J. TRILLAT	Président
	G. CIZERON J. PEIX	Examinateurs
	A. SORRIAUX	Invité

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

par

André RUBIO

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESISTIVITE DU DIOXYDE D'URANIUM EN RELATION AVEC SA MICROSTRUCTURE

Soutenue le 10 mars 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	J.J. TRILLAT	Président
	G. CIZERON J. PEIX	Examinateurs
	A. SORRIAUX	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires à la demande de Monsieur DEBIESSE, Directeur de l'I.N.S.T.N., Inspecteur Général de l'Education Nationale, et je le remercie, ainsi que Monsieur BAUER, Adjoint au Directeur de m'avoir autorisé à publier cette étude.

J'exprime à Monsieur le Professeur TRILLAT, Membre de l'Institut, ma très sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche et l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du Jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur CIZERON pour les critiques judicieuses qu'il a formulées sur cette recherche, ainsi que Monsieur PEIX pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur SORRIAUX qui m'a permis d'effectuer les expériences nécessaires et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse mes remerciements à Monsieur FRONTIER dont les remarques m'ont été d'une grande utilité.

A ma grand-mère

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - CARACTERISTIQUES DE UO_2 FRITTE	2
I.1 - Fabrication	2
I.2 - Propriétés physiques	3
I.3 - Propriétés chimiques	3
I.4 - Combustible nucléaire	4
CHAPITRE II - METHODES DE MESURE DE LA RESISTIVITE	5
II.1 - Généralités	5
II.2 - Méthode à quatre pointes	7
II.3 - Etalonnage du mesureur	15
CHAPITRE III - CHAUFFAGES A PLUSIEURS CYCLES ISOTHERMES	19
III.1 - Dispositif de chauffage	19
III.2 - Mesure de la résistivité	21
III.3 - Résultats obtenus	23
III.4 - Discussion	30
CHAPITRE IV - CHAUFFAGES A BASSE TEMPERATURE SUR DES ECHANTILLONS DE RESISTIVITE TRES DIFFERENTE	32
IV.1 - Sélection des échantillons	32
IV.2 - Préparation des échantillons	33
IV.3 - Résultats avant chauffage	35
a) - Microstructure	35
b) - Résistivité	35
IV.4 - Traitement thermique des échantillons	37
IV.5 - Résultats après chauffage	37
IV.6 - Recherches sur la microstructure	40
IV.7 - Discussion.	49

CHAPITRE V - CHAUFFAGES A HAUTE TEMPERATURE 50

V.1 - But des essais 50

V.2 - Sélection des échantillons 50

V.3 - Description de la cellule de chauffage à haute température 62

V.4 - Essais aux températures inférieures à 2 000 °C 65

V.4.1 - Echantillon 10 T 65

V.4.2 - Echantillon 3 T 71

V.4.3 - Echantillon T 6,7 73

V.5 - Essais aux températures supérieures à 2 000 °C 75

V.5.1 - Essai 2 NT 75

V.5.2 - Echantillon 2 NT-X 88

V.5.3 - Echantillon S_1 90

CHAPITRE VI - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS 95

VI.1 - Surface de porosité 95

VI.2 - Influence du cycle de chauffage 102

VI.3 - Taille des grains 104

VI.4 - Stoechiométrie 112

ADDITIFS 116

A.1 - Répartition des températures 117

A.2 - Analyse du S_1 119

CONCLUSION 124

INTRODUCTION

L'étude de la microstructure du dioxyde d'uranium a été réalisée après frittage en fonction de certains paramètres, tels que la densité apparente, l'état stoechiométrique, la température de recuit ou les caractéristiques des poudres utilisées. L'atmosphère de frittage est le plus souvent de l'hydrogène, et l'état final de l'oxyde obtenu est lié à la durée et à la température de ce traitement.

Les essais de chauffage antérieurs à cette étude étaient uniquement orientés vers la mesure de la conductivité électrique, sans tenir compte des modifications de structure susceptibles de se produire au sein du matériau.

Le dioxyde d'uranium étant généralement considéré comme un semi-conducteur extrinsèque à des températures inférieures à 1 250 °K, nous avons tenté d'associer sa résistivité électrique à sa structure. Pour ce faire, nous avons utilisé un appareillage de mesure analogue à ceux destinés aux contrôles de résistivité sur le germanium ou le silicium ; ce dispositif ne devant servir qu'à la température du laboratoire.

L'étude a consisté à faire le point avec des pastilles de UO_2 fritté naturel, sur leur homogénéité avant et après des chauffages réalisés sous vide avec gradient de température, la région la plus chaude des échantillons testés ne dépassant pas 160 à 1 020 °C.

Les essais se sont poursuivis dans le quatrième chapitre pour tenter au moyen de traitements thermiques inférieurs à 1 500 °C, de trouver une relation possible entre la variation de la résistivité et celle de la microstructure après chauffage.

Le cinquième chapitre consiste à provoquer une variation orientée de la résistivité à l'aide d'un gradient thermique important obtenu pour des températures maximales variant entre 1 500 et plus de 2 500 °C. L'examen de la microstructure, avant et après chauffage, nous permet de confirmer les résultats des essais décrits dans les parties précédentes.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DE UO_2 FRITTE

I.1 - FABRICATION

a) Préparation de la poudre[1]

A partir du nitrate d'uranyle ou de UF_6 on précipite l'uranium sous forme de diuranate d'ammonium par action d'ammoniaque gazeux ou liquide. Le diuranate ainsi obtenu est calciné à des températures comprises entre 500 et 800 °C dans l'air.

Une réduction de l'oxyde supérieur obtenu U_3O_8 est effectuée à 800 °C environ sous atmosphère d'hydrogène.

En France on utilise des oxydes dont la surface spécifique est de l'ordre de 3 m^2/gr, ces oxydes s'obtiennent après contrôle sévère des températures de calcination de l'uranate d'ammonium et de réduction de U_3O_8 qui en dérive.

b) Frittage industriel [2]

Tous les procédés utilisent l'hydrogène comme atmosphère de frittage. Un mode opératoire assez généralement suivi aux U.S.A., en Suède, au Canada et en France est le suivant : l'oxyde UO_2 provenant de la réduction, dans l'hydrogène, de U_3O_8 obtenu par calcination du diuranate d'ammonium, est additionné de 0,3% de stéarate de zinc en poudre de manière à obtenir un bon écoulement et un dosage volumétrique exact dans les matrices ; la poudre est comprimée sur une presse mécanique automatique sous 4 et 6T/cm^2 ; la densité apparente ainsi obtenue est de 5 à 6,5.

Le frittage s'effectue à 1 650 °C pendant 2 à 4 heures dans des fours à résistance de molybdène sous hydrogène.

La densité apparente de l'oxyde fritté ainsi obtenu peut-être comprise entre 10,0 et 10,7.

I.2 - PROPRIETES PHYSIQUES

UO_2 stoechiométrique est brun rouge par réflexion, sa couleur évolue par adsorption et est très sensible au degré d'oxydation, elle passe au brun terne entre 2,04 et 2,1 vire au sombre, puis au noir.

La température de fusion du dioxyde d'uranium est de l'ordre de 2 800 °C[3], sa résistance à la corrosion pour les fluides habituels de refroidissement est bonne, en particulier pour l'eau.

Le réseau cristallin de UO_2 est cubique à faces centrées du type de la fluorine ($Ca F_2$) ; le paramètre (actuellement admis) est a = 5,470 Å.[4]. Ce réseau peut retenir des atomes étrangers sans déformation importante et en particulier les gaz de fission dégagés au cours de l'irradiation en réacteur nucléaire.

Le dioxyde d'uranium s'oxyde à température relativement basse c'est-à-dire au dessus de 50 °C.

Sa densité théorique est de 10,96 g/cm^3, [5] celle de l'uranium étant 19,04.

Le coefficient K de conductibilité thermique de UO_2 fritté varie selon la stoechiométrie, la température et la densité des échantillons ; sa valeur est de 0,03 w/cm/°C pour une température de 1 000 °C environ [6].

La résistance de UO_2 au choc thermique est faible.

I.3 - PROPRIETES CHIMIQUES

Plusieurs méthodes permettent la détermination du titre en oxygène.

La réduction des oxydes d'uranium en uranium métal par le courant électrique donne à la cathode un Uranium de qualité nucléaire. Il est possible d'obtenir des fluorures avec UO_2, U_3O_8 et UO_3 entre 200 et 2 450 °C par action du fluor.

On peut obtenir des composés oxygénés tels que, sels d'uranyles, carbonates doubles d'uranium et d'alcalins. A haute température, il est possible d'obtenir des réactions entre UO_2 et les oxydes métalliques. Avec les métaux réfractaires tels que le tungstène, le rhénium, le tantale, le niobium, on ne décèle pas de diffusion notable.[7]

1.4 - COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

Le dioxyde d'uranium présente certaines qualités qui permettent de l'utiliser comme combustible nucléaire.

- Il est chimiquement stable.
- Il retient convenablement la plupart des produits de fission.
- Son très haut point de fusion, sans changement de phase, permet une température du fluide refroidisseur beaucoup plus élevée que pour l'uranium métal sans attaque chimique du combustible.
- Sa fabrication ne présente pas de difficultés particulières et il peut être enrichi en augmentant le pourcentage de Uranium 235 dont la section efficace de fission est très grande ($\simeq$ 580 barns).
- Les taux de combustion en pile sont élevés [8].
- Compte tenu de sa faible conductibilité thermique , il est exclu d'utiliser le dioxyde d'uranium sous forme d'éléments de forte section ; de ce fait on est conduit à juxtaposer des pastilles de dimensions limitées à l'intérieur de gaines rassemblées sous forme de grappes.

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE DE LA RESISTIVITE

II.1 - GENERALITES

Les valeurs trouvées pour la résistivité de UO_2 fritté et sa variation en fonction de l'inverse de la température le placent dans la catégorie des semi-conducteurs.

A ce titre, il est bon de voir qu'elles sont les méthodes susceptibles d'être utilisées pour effectuer les mesures de résistivité.

II.1.1 - Echantillon usiné spécialement [9]

On utilise de grandes surfaces de contact qui sont sablées à la machine et sur lesquelles on a effectué un dépôt électrolytique conducteur qui diminue les effets des barrières résistives. L'inconvénient est la fabrication d'un échantillon de forme spéciale (Fig. 1).

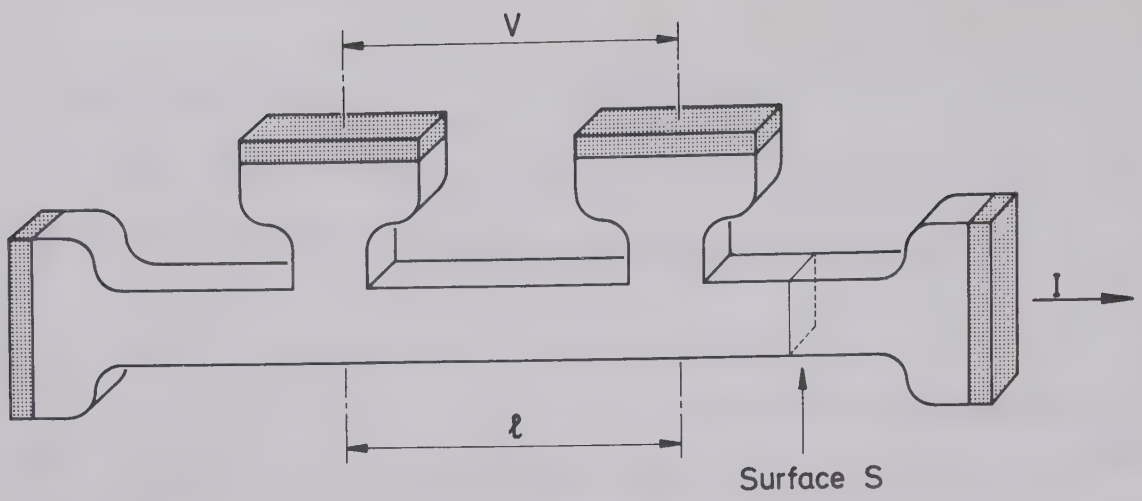
La résistivité est donnée par $$\rho = \frac{V.S}{I.l} \qquad (1)$$

II.1.2 - Méthode à une pointe [9]

La tension varie avec la position de la pointe qui est reliée à un voltmètre (Fig. 2). La résistivité est donnée par la formule :

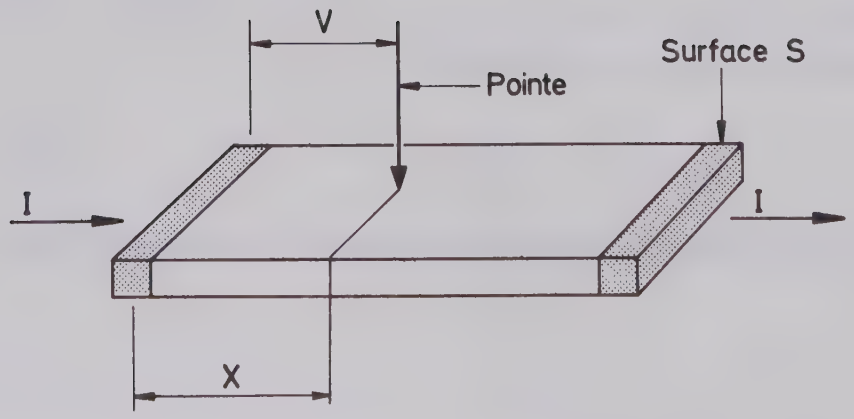
$$\rho = \frac{S}{I} \cdot \frac{dV}{dX} \qquad (2)$$

cette méthode nécessite également de bons contacts pour le passage du courant.



contacts sablés avec dépôt électrolytique $\rho = \frac{VS}{I\ell}$

Fig. 1



$$\rho = \frac{S}{I} \cdot \frac{dV}{dX}$$

Fig. 2

II.1.3 - Méthode à deux pointes [10]

Lorsque les contacts d'extrémité d'un échantillon ont une résistance appréciable (contacts entre métaux et semi-conducteurs) la méthode du voltmètre et de l'ampèremètre est sujette à de grandes erreurs. Dans cette méthode (Fig. 3), le potentiel est mesuré à travers les pointes et les mesures sont effectuées dans les deux sens possibles du courant ce qui élimine les erreurs dues aux effets thermoélectriques ou de redressement. Pour limiter un redressement dû aux pointes elles-mêmes un potentiomètre permet de réduire ou d'annuler le courant dans les pointes, dans ces conditions la résistance de contact des pointes n'introduit pas d'erreur.

Si la résistance à mesurer est élevée on utilise un électrométre ou un autre instrument à haute impédance.

La valeur de la conductivité est donnée par : $\rho = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{S}$ (3)

II.2 - METHODE A QUATRE POINTES

Notre choix s'est porté sur la "méthode à quatre pointes" qui permet des mesures rapides notamment sur les semi-conducteurs [9].

Les pointes de mesure peuvent être disposées avec des géométries différentes dont les plus usuelles sont celles qui utilisent "quatre pointes en ligne" équidistantes (Fig. 4) ou "quatre pointes en carré" (Fig. 5).

La distance entre les pointes doit être petite par rapport à la dimension de l'échantillon à mesurer et les pointes ne doivent pas être trop rapprochées des bords de l'échantillon. Cependant cette méthode est utilisable pour toutes les formes d'échantillons grâce aux corrections apportées par F.M. Smits [11] et L .B Valdes [12]

Nous avons choisi cette méthode de mesure pour les motifs suivants :

- Mise en oeuvre immédiate, les contacts n'ayant pas besoin d'être rendus conducteurs soit par dépôt sous vide ou métallisation par peinture.

- Très grande facilité d'obtenir un profil de résistivité sur les échantillons mesurés par déplacement de la tête de mesure.

- Appareillage composé d'un micro-ampèremètre et d'un voltmètre à haute impédance [13].

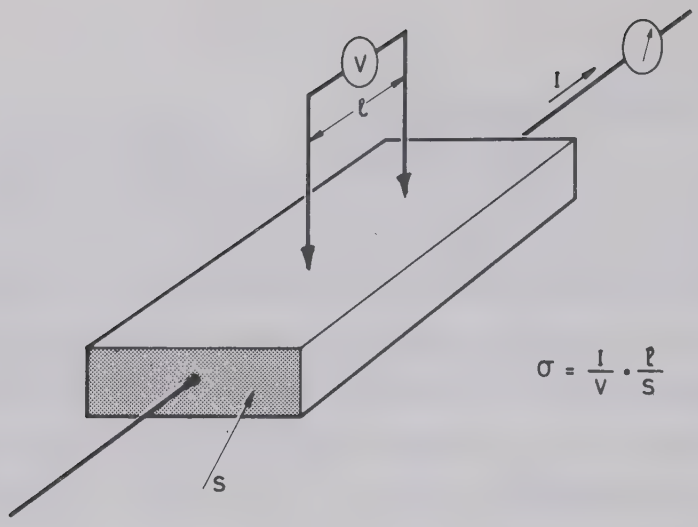


Fig. 3

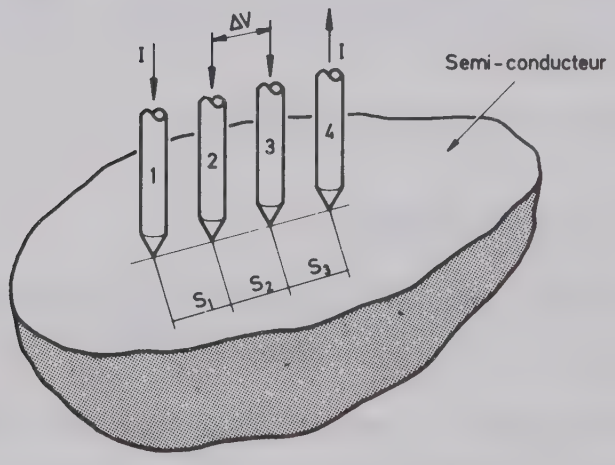


Fig. 4 _ Quatre pointes en ligne

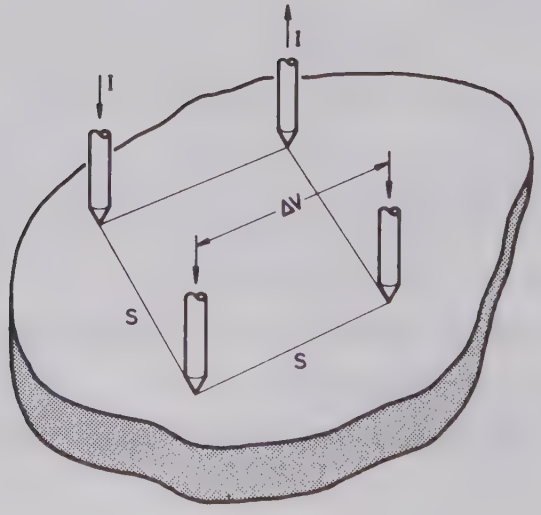


Fig. 5 _ Quatre pointes en carré

Dans le cadre de notre étude, il était indispensable d'effectuer des mesures de résistivité en des points très rapprochés pouvant atteindre le dixième de millimètre et de ne pas effectuer de dépôt conducteur en surface (or, argent etc...) pouvant modifier la résistivité et susceptible de diffuser dans les échantillons à étudier.

Ces motifs nous ont donc conduit à réaliser l'appareil représenté par la photographie (Fig. 6 a).

La tête de mesure porte quatre pointes en tungstène de forme cylindrique dont le diamètre est de 0,6 mm ; l'angle d'affûtage de l'extrémité est de 30°. Le côté du carré formé par les quatre pointes a pour longueur 1,1 mm et leur isolement est assuré par un bloc de plexiglass. Quatre ressorts plats en bronze au bérylium dont la force de pression est réglable assurent le contact de chacune des pointes avec UO_2.

L'examen de la surface à étudier s'effectue par déplacement du porte-échantillon suivant une translation dont le pas peut être inférieur à 0,1 mm. La vis de réglage de la pression des contacts des pointes, permet de relever la tête de mesure en position haute de façon à dégager le bloc porte-échantillon et faciliter la mise en place des pastilles de UO_2.

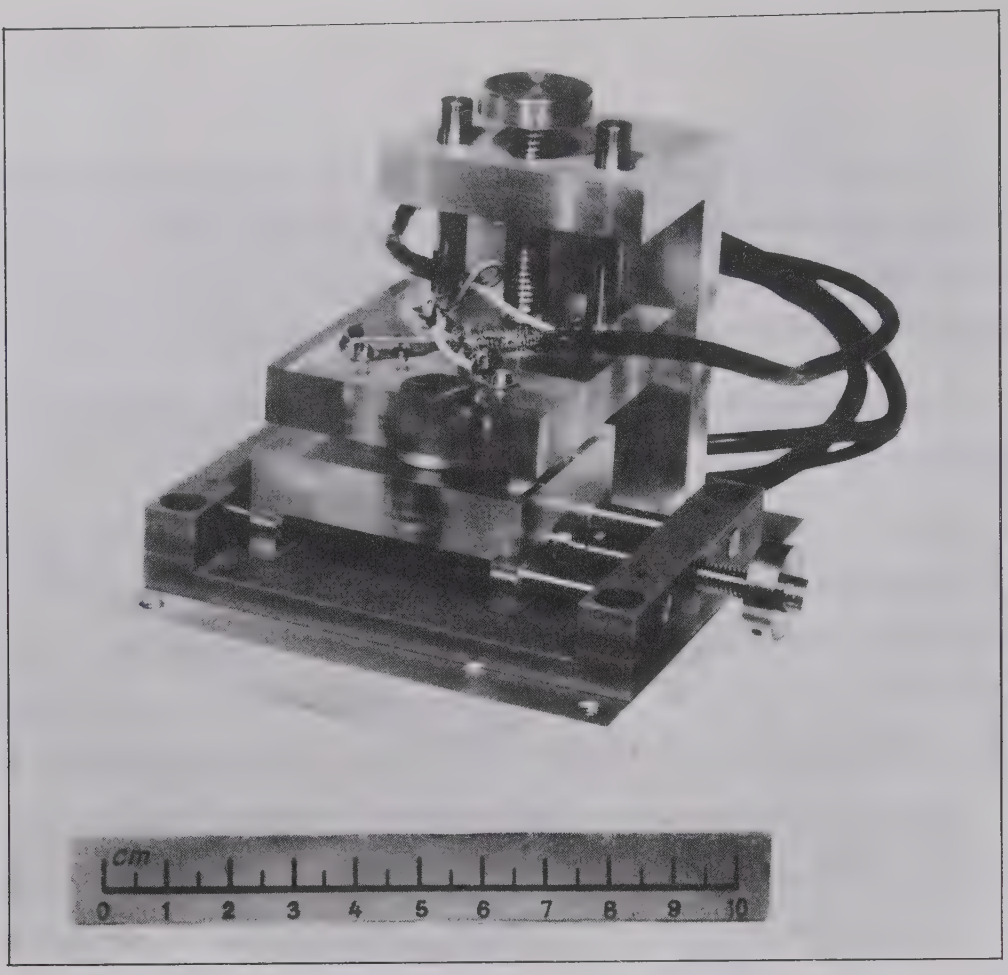
La mesure de la résistivité est faite en appliquant une tension continue sur deux pointes adjacentes à l'aide de piles ; on mesure le courant débité dans ce circuit et la tension qui apparaît entre les deux autres pointes. La mesure de cette tension nécessite l'emploi d'un voltmètre à haute impédance qui, dans notre cas, était un multimètre numérique ROCHAR-type A 1466 dont la sensibilité est de 1 μv.

La formule générale qui donne la valeur de la résistivité pour cette disposition des pointes, dans le cas d'échantillons épais, est :

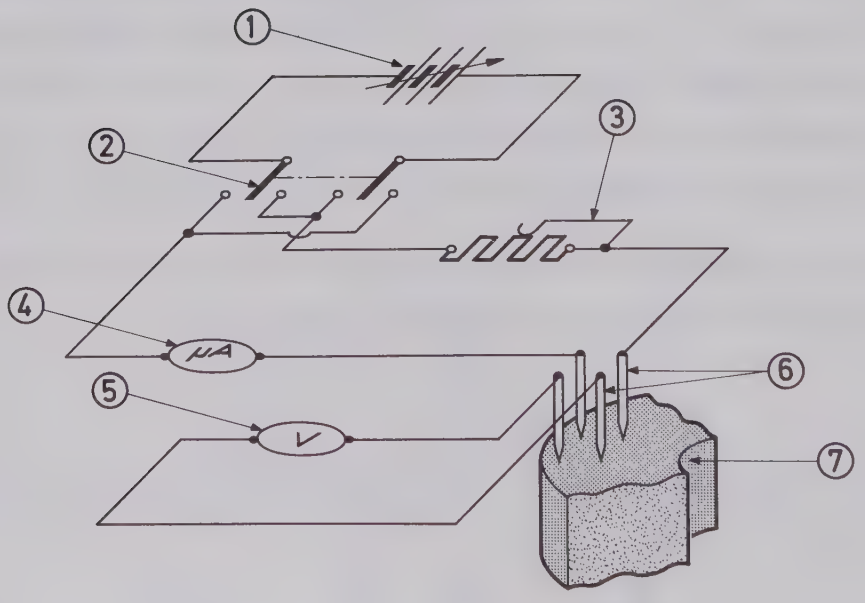
$$\rho = 5,3.s \frac{V}{I} \qquad (4)$$

si on l'adapte à notre géométrie où $s = 1,1$ mm ; la formule générale propre à notre appareil devient :

$$\rho = 0,58 \frac{V}{I} \qquad (5)$$



(a)



(b)

Fig. 6

La Fig. 6 (b) schématise le montage utilisé : une batterie de piles (1) dont la tension peut varier de 15 à 120 volts permet de faire circuler un courant dont le sens est déterminé par la position d'un inverseur (2) ; l'intensité débitée étant limitée par le rhéostat (3) et mesurée par le microampèremètre (4) le circuit est fermé sur la portion d'échantillon bornée par les 2 pointes correspondantes appliquées sur l'échantillon à mesurer. Un voltmètre (5) mesure la tension prélevée sur les 2 pointes adjacentes.

Le microampèremètre est du type à cadre mobile avec spot lumineux se déplaçant sur une échelle rectiligne ; les gammes de mesure de l'appareil étant échelonnées de 0,25 à 1 000 microampères. Le voltmètre utilisé est un appareil numérique à haute impédance (10 à 500 MΩ) de sensibilité maximale 1 μV et de précision 5 à 3.10^{-4} de la lecture selon la gamme de mesure utilisée.

Le courant de mesure varie selon les pastilles de UO_2 de 3 à 200 μA et la tension aux bornes du volmètre de 0,5 millivolt à 1,2 volt. Une mesure correcte est mise en évidence par l'absence de potentiel flottant entre les deux pointes reliées au voltmètre lorsque aucun courant n'est appliqué sur l'échantillon.

Dans le cas contraire, il s'agit d'un contact défectueux au niveau d'une ou plusieurs pointes, et une augmentation de la pression de contact sur les pointes suffit en général à faire cesser le défaut.

A chaque contrôle il est donc nécessaire de vérifier l'absence de tout potentiel flottant par coupure du courant de mesure, et, parfois d'utiliser le voltmètre sur la gamme qui donne lieu à une mesure valable.

En effet, pour les échantillons de forte résistivité (supérieure à 20 000 ohms.cm) une tension résiduelle importante apparaît, qui est provoquée par la boucle formée par l'échantillon et les deux cordons qui aboutissent à l'appareil de mesure, dans ce cas il est préférable d'être sur une gamme de mesure d'impédance moins élevée. A titre d'exemple, la gamme 0 à 2 volts de notre multimètre ROCHAR donnait souvent lieu à une tension résiduelle ne pouvant être éliminée que sur la gamme 0 à 20 volts d'impédance moins élevée, d'où passage d'une sensibilité maximale de 0,1 mV à 1 mV. Dans notre cas ce n'était qu'un inconvénient mineur, tous les échantillons ayant des valeurs de ρ très diminuées après traitement thermique ne donnaient plus lieu par la suite à l'apparition de potentiels flottants.

Ceci justifie l'absence de blindage autour du mesureur, seuls les cordons reliés aux pointes et de ce fait aux appareils de contrôle sont connectés à une terre de mesure.

Le multimètre ROCHAR a été contrôlé en tension avec une pile au mercure de 1,36 volt.

Le microampèremètre utilisé a été comparé à des appareils à cadre mobile ou numérique, qui ont indiqué les mêmes valeurs pour l'intensité circulant dans le circuit.

L'appareil n'a été utilisé qu'en courant continu, les essais de mise au point en alternatif ayant montré des difficultés de mesure importantes pour les résistivités supérieures à 500 Ω.cm, qui, dans ce cas, nécessiteraient un appareillage spécial : transformateurs à écrans à la sortie du générateur basse fréquence, voltmètre alternatif à grande sensibilité et très haute impédance avec un blindage allant jusqu'à englober tous les appareils de mesure.

II.2.1 - Rappel sur la méthode a quatre pointes

Si un courant I entre en un point électrode (Fig. 7), ce courant est alors radial au point surface de l'électrode.

Imaginons une surface hémisphérique de rayon r avec l'électrode au centre.

L'aire de cette surface est $2\pi r^2$ et la densité de courant radiale à la distance r est alors :

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \qquad (6)$$

Si ρ est la résistivité du conducteur, l'intensité électrique dans la direction radiale à la distance r est :

$$E_{(r)} = J.\rho \qquad (7)$$

$$E_{(r)} = \frac{I.\rho}{2\pi r^2} \qquad (8)$$

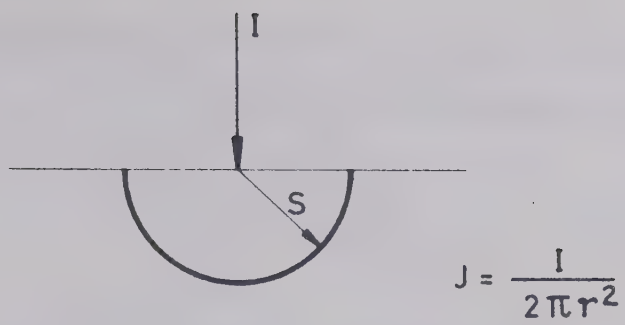


Fig 7 _ Densité de courant

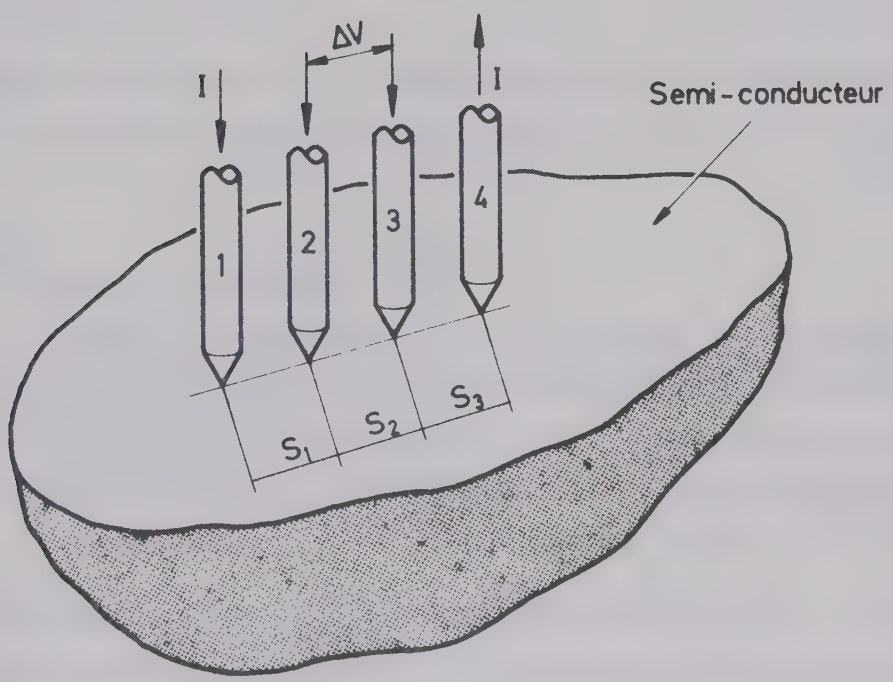


Fig.8 _ Quatre pointes en ligne

Le potentiel à la distance r de l'électrode est l'intégrale de la force électrique entre r et un point infiniment éloigné [14]

$$V_f = \int_r^{\infty} E_{(r)}\, dr = \frac{I.\rho}{2\pi r} \qquad (9)$$

Nous avons donc le potentiel flottant V_f à une distance r d'une électrode transportant un courant I dans un matériau de résistivité ρ avec une seule source de courant, isolée, d'une symétrie parfaitement sphérique.

Dans le cas de la méthode à quatre pointes, la condition limite exigée est que les pointes soient suffisamment éloignées de la face opposée de l'échantillon, alors ce dernier peut-être considéré comme un matériau de volume uniforme semi-infini (Fig. 8).

Les quatre pointes sont espacées de S_1 S_2 et S_3, le courant I passe à travers les pointes extrêmes (1 et 4) le potentiel flottant V_f est mesuré à travers les pointes 2 et 3.

Nous avons vu que le potentiel flottant V_f à une distance r d'une électrode transportant un courant I dans un matériau de résistivité ρ est donné par : [15]

$$V_f = \frac{I.\rho}{2\pi r} \qquad (10)$$

Dans le modèle de la figure 8 il y a 2 électrodes de transport 1 et 4, le potentiel flottant V_f à un point du semi-conducteur est la différence entre le potentiel induit par chaque électrode qui transporte un courant d'égale grandeur, mais dans des directions opposées, alors

$$V_f = \frac{\rho.I}{2}\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4}\right] \qquad (11)$$

si r_1 est la distance à la pointe n° 1

si r_4 est la distance à la pointe n° 4

le potentiel flottant à l'électrode (2) V_{f_2} et à l'électrode (3) V_{f_3} peut être calculé à partir de l'expression (11) par substitution de leur distance :

$$V_{f_2} = \frac{\rho I}{2\pi}\left[\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3}\right] \qquad (12)$$

$$V_{f_3} = \frac{\rho I}{2\pi}\left[\frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_3}\right] \qquad (13)$$

La différence de potentiel V entre les électrodes est alors :

$$V = V_{f_2} - V_{f_3} = \frac{\rho I}{2\pi}\left[\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2}\right] \qquad (14)$$

La résistivité ρ est donc :

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2}} \qquad (15)$$

Quand les espacements entre pointes sont égaux soit $s_1 = s_2 = s_3 = s_4$ cette équation se ramène à :

$$\rho = \frac{V}{I}\, 2\pi s \qquad (16)$$

II.3 - ETALONNAGE DU MESUREUR

La mise au point de l'appareil que nous avons utilisé dans cette étude a été réalisée avec des semi-conducteurs.

Nous avons mesuré des échantillons de germanium dont la résistivité était de 8 ohms.cm, puis des pastilles de silicium dont la résistivité était de 450 ohms.cm.

Les résultats que nous avons obtenus avec le mesureur à quatre pointes en carré ont confirmé les valeurs indiquées pour les différents échantillons testés.

Les contrôles effectués par ailleurs sur des pastilles de UO_2 mesurées au moyen d'un appareil à quatre pointes alignées, ont indiqué des valeurs de résistivité identiques, les écarts ne dépassant pas 5%.

Au cours de l'étude de la résistivité sur nos pastilles de UO_2 il a été effectué des mesures par un autre procédé de manière à confirmer les résultats obtenus, les valeurs de résistivité mesurées sur certaines de ces pastilles étant beaucoup plus élevées que celles nous ayant permis d'effectuer nos étalonnages. (Section 5.2.1).

II.3.1 - Précision des mesures

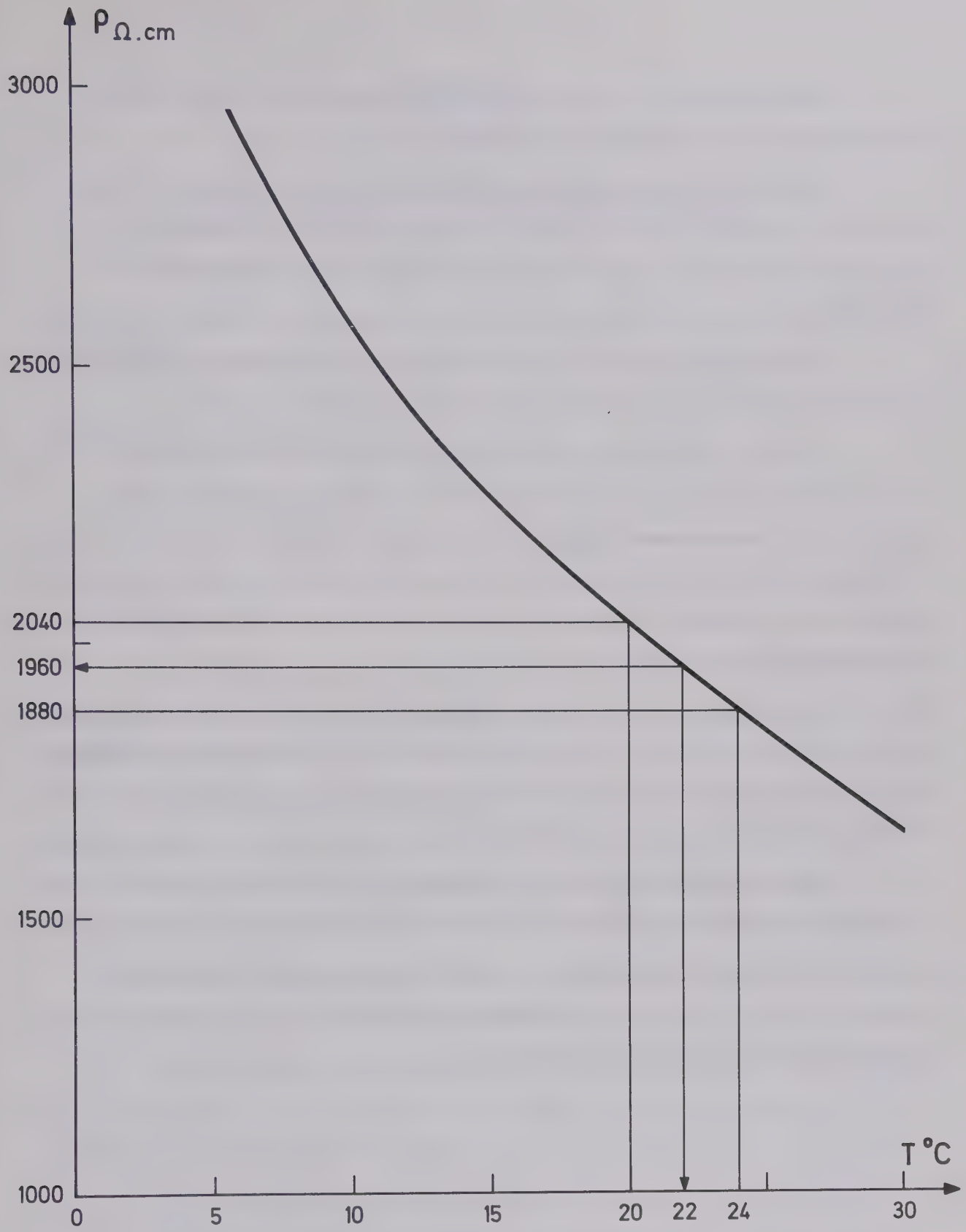
Dans le cadre du travail à effectuer il était indispensable d'effectuer des mesures avec une grande fidélité pour retrouver les valeurs obtenues sur des échantillons laissés en attente pendant les périodes pouvant atteindre deux années consécutives ; pour parvenir à ce résultat, un échantillon témoin de UO_2 mesuré dès les premiers étalonnages de l'appareil à quatre pointes en carré a été conservé à la température ambiante du laboratoire et cette pastille cylindrique était constamment remesurée en cas de doute lors du contrôle d'autres échantillons.

Les causes de dérangement du mesureur à quatre pointes étaient réduites, la panne la plus courante étant occasionnée le plus souvent par un contact défectueux entre l'une des pointes et la surface de l'échantillon en cours de contrôle ; dans ce cas, il suffisait de changer la pointe de mesure ou le ressort réglant sa pression de contact.

Compte tenu d'un fonctionnement normal du mesureur, les résultats obtenus du fait de son utilisation ont été satisfaisants; en effet, les différences relevées entre des mesures sur le même échantillon, n'ayant pas subi d'essai entre temps sont au plus de 10% ce qui semble excellent, étant donné qu'il est pratiquement impossible de replacer une deuxième fois les pointes au même emplacement.

II.3.2 - Influence de la température

L'influence de la température n'est pas négligeable, entre 15 et 25 °C les résultats sont modifiés de 2% par degré C. (Fig. 9) [16]. La température ambiante du laboratoire dans lequel étaient effectuées les mesures étaient de 22 °C $\pm$ 2 °C.



Résistivité en fonction de la température entre 5 et 30 °C
UO_2 fritté naturel

Fig. 9

Dans le cas ou il n'y a pas de correction de température les écarts maxima dans les résultats mesurés pourront donc atteindre $\pm$ 4%.

Au cours d'un contrôle radial de résistivité sur une ou deux faces d'un même échantillon la température reste constante, le temps nécessaire pour effectuer les mesures étant suffisamment court et la puissance dissipée au niveau des pointes est $\leqslant 4.10^{-6}$ watt .

Les résultats des mesures ont montré que les variations supérieures à 4% de la résistivité étaient dues essentiellement à la nature du matériau mesuré.

En effet, dans le cas d'un profil radial de la résistivité, on fait environ 30 points de mesure sur un rayon de l'échantillon (Section 5, paragraphe 4 et 5) ; les résultats sont constamment reproductibles, à la même température, tant que l'échantillon n'a pas été retiré du mesureur. Après un déplacement des pointes, les résultats sont changés de 2 à 3% au maximum, compte tenu de la difficulté de retrouver exactement les mêmes positions.

Dans le cas ou l'écart de mesure dépasse 10% sur un échantillon n'ayant pas subi de contrainte thermique ou mécanique entre 2 mesures, il est procédé au contrôle de fonctionnement du mesureur au moyen de la pastille témoin, et le cas échéant, avec les semi-conducteurs ayant permis l'étalonnage.

Les erreurs dues à la géométrie des pointes n'ont pas affecté les résultats, tout changement de pointe ayant donné lieu à chaque fois aux vérifications ci-dessus.

Cette manière de procéder nous a permis de constater que la stabilité des échantillons de UO_2 n'ayant pas subi d'essai de température était excellente dans le temps, compte tenu de la nature du matériau.

CHAPITRE III

CHAUFFAGES A PLUSIEURS CYCLES ISOTHERMES

But des essais : Etudier la variation de la résistivité mesurée à l'ambiante en fonction des cycles de chauffage, sur des cylindres de UO_2 percés d'un trou central.

III.1 - DISPOSITIF DE CHAUFFAGE (Fig. 10)

Un porte-échantillon en acier inoxydable permet un refroidissement périphérique par air, avec un chauffage axial par filament boudiné en tungstène de 0,6 mm de diamètre, l'ensemble étant placé dans une enceinte, sous vide d'environ 10^{-4} mm de Hg.

L'échantillon repose sur une rondelle de stumatite qui isole et centre le fil chauffant ; une deuxième rondelle de stumatite coiffe l'échantillon et permet l'évacuation des gaz résiduels ou (occlus) de dégazage.

L'ensemble est raccordé sur des tubes de cuivre recuits qui servent de support, et sont eux-mêmes fixés sur la platine de la cloche à vide par des passages étanches (Fig. 11) ; c'est à l'intérieur de ces tubes qu'une circulation d'air effectuera le refroidissement périphérique de l'échantillon par l'intermédiaire du boîtier support.

La mesure des températures sur l'échantillon s'effectue au moyen de thermocouples chromel-alumel sous gaine inconel de diamètre 1 mm.

Un thermocouple est placé sur la paroi interne de la pastille en essai et indique la température chaude θ_c ; un autre thermocouple placé sur la paroi externe de l'échantillon mesure la température froide θ_f .

Ce dispositif a permis d'effectuer une série d'essais dont les températures maximales sur la face contrôlée de l'échantillon sont comprises entre 100 et 760 degrés, pour des températures périphériques de 55 à 356 °C.

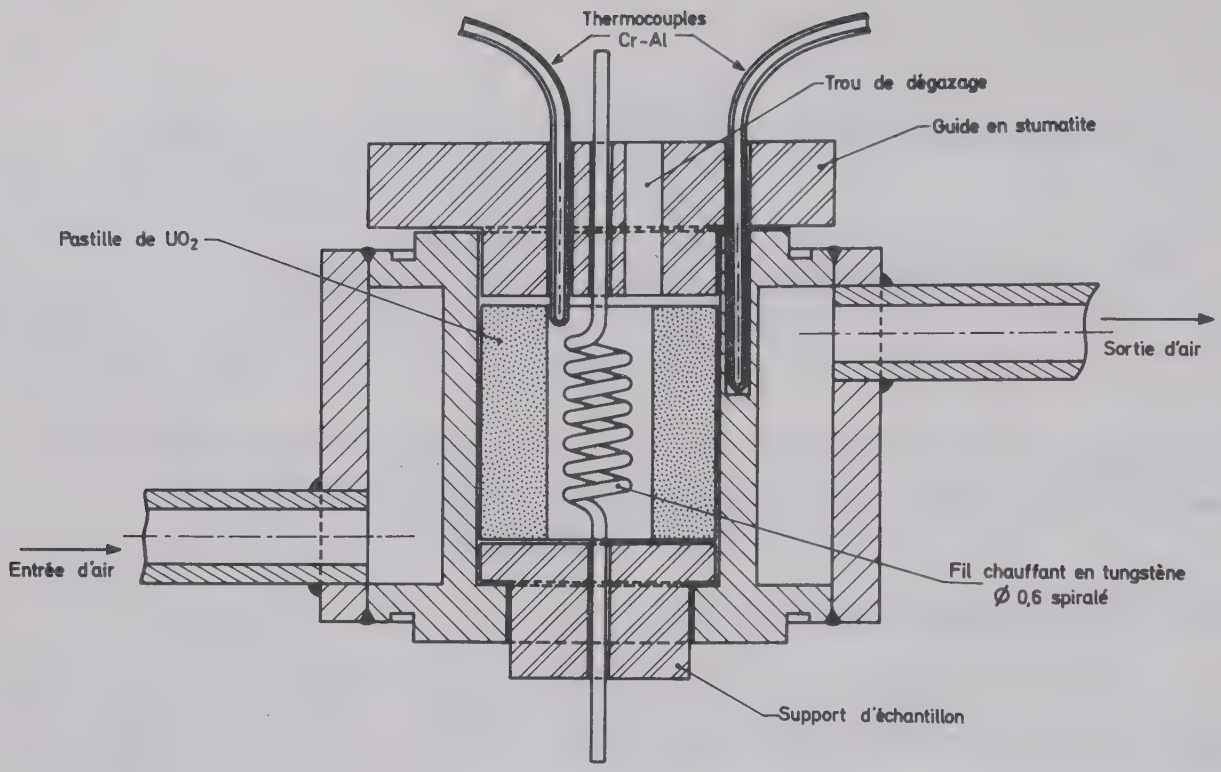


Fig. 10 - Cellule de chauffage à basse température

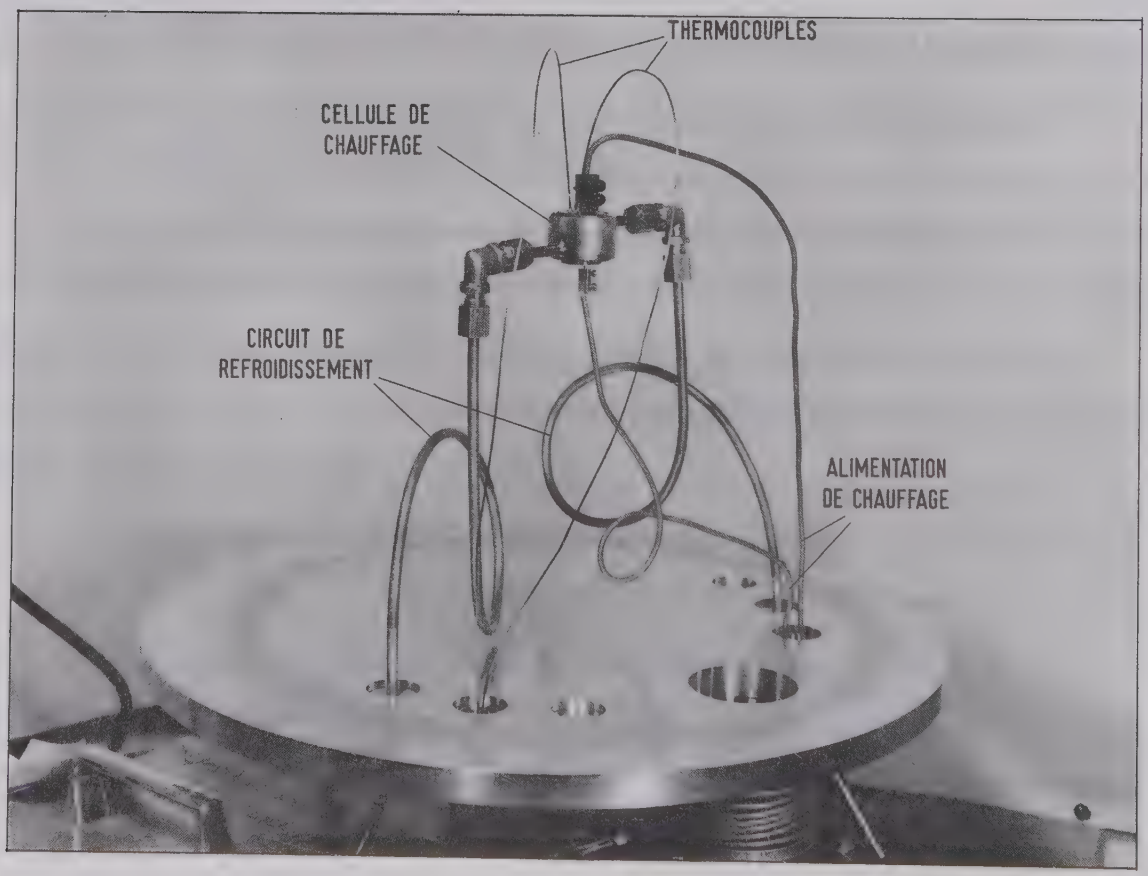


Fig. 11

La température maximale de la pastille, de par la constitution du filament chauffant, se trouvait au centre des génératrices verticales constituant le trou central de l'échantillon; sa détermination à partir de la température θ_f conduit à des températures dans cette zone variant de 160 à 1 020 °C (Additif : A_1) Fig. 65.

Nous n'avons tenu compte que des indications du thermocouple θ_C ; les mesures de résistivité étaient effectuées sur la face dont le thermocouple indiquait la température.

III.2 - MESURE DE LA RESISTIVITE

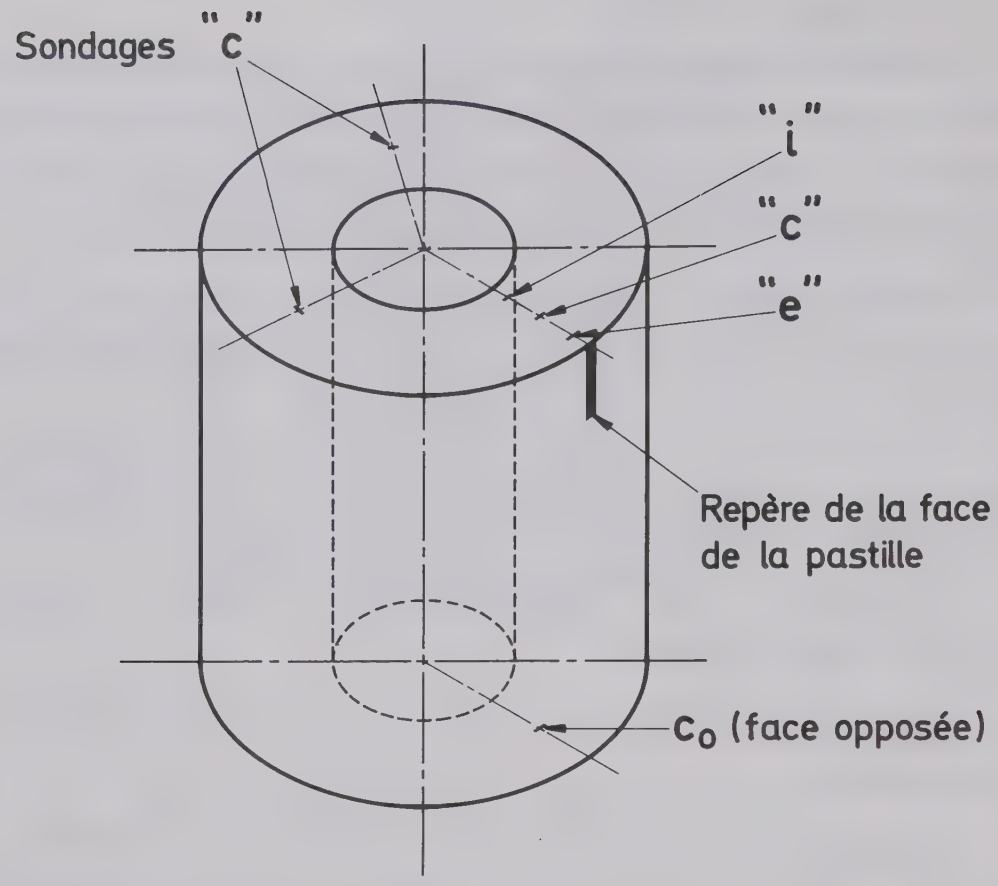
La mesure de la résistivité est effectuée avant chauffage, avec repérage de la face et de la zone contrôlée.

Trois mesures sont effectuées le long d'un rayon pour s'assurer de l'homogénéité de la face examinée.

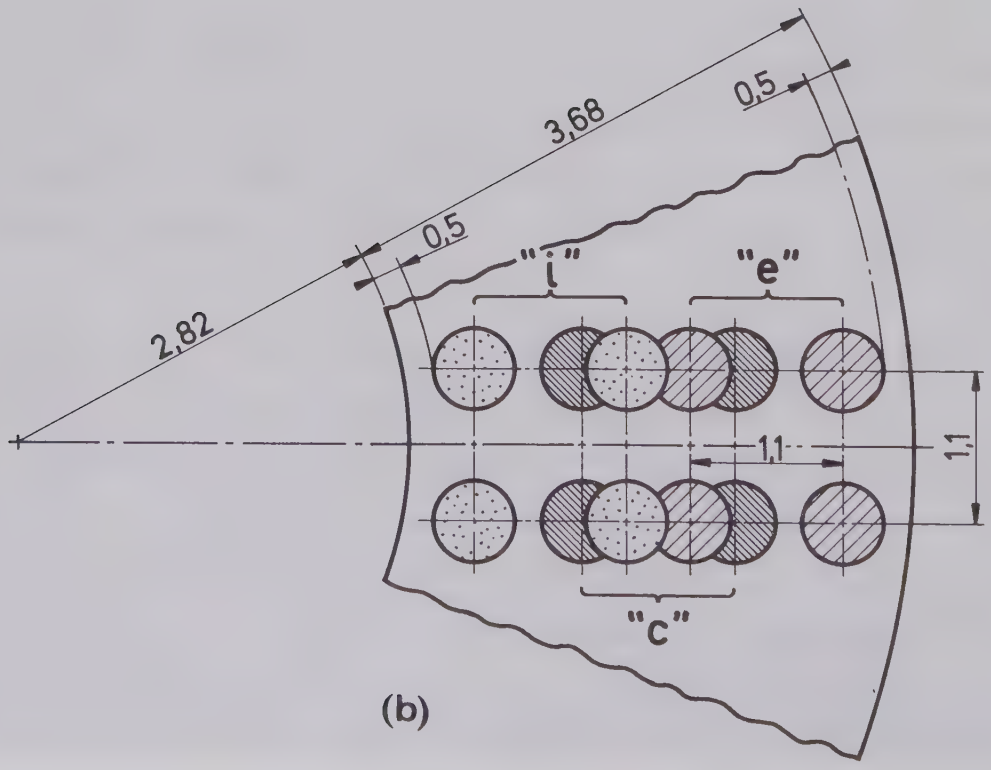
L'emplacement des pointes de mesure est repéré "i" - "c" - "e" (Fig. 12), ces positions étaient aisément retrouvées, les graduations correspondantes étant portées sur le mesureur.

Un grand nombre de mesures prises au hasard sur les faces des échantillons nous permettent de dire que ces trois mesures (radiales) aux points "i" - "c" - "e" sont représentatives de toute la surface de la pastille testée (Fig. 12 b). Cependant, par précaution, un sondage est toujours effectué sur un autre rayon pour éliminer, le cas échéant, un échantillon présentant des écarts de résistivité nettement supérieurs à 10% avant tout traitement thermique.

Une mesure sur la face opposée est relevée en position "c_o" (Fig. 12 a). La montée en température est effectuée à la vitesse de 100 à 200 °C à l'heure pour éviter la destruction de la pastille par choc thermique, ainsi qu'un dépassement accidentel de la température prévue lors de chaque essai. Lorsque la température choisie est atteinte, le courant de chauffage et le débit d'air de refroidissement sont réglés de manière à ce que les températures internes et externes restent constantes.


Sondages "c"
"i"
"c"
"e"
Repère de la face
de la pastille
c_o (face opposée)

(a)


3,68
0,5
0,5
"i"
"e"
2,82
1,1
1,1
"c"

(b)

Fig. 12

Un enregistrement sur un appareil MECI est effectué pour juger de la régularité de l'essai et pour en déterminer la durée en cas d'arrêt imprévu (coupure du fil chauffant).

Après chaque palier, une mesure de résistivité est effectuée dès retour à la température ambiante de l'échantillon dans la zone correspondante aux emplacements "i" - "c" - "e" des mesures initiales avant tout essai.

Au cours d'un même essai, plusieurs cycles au même palier de température ont été effectués dans le cas d'un échantillon n'ayant pas subi de détérioration.

Cette façon de procéder permet de voir l'influence du temps de chauffage sur les valeurs de résistivité mesurées après chaque retour à l'ambiante.

III.3 - RESULTATS OBTENUS

Le tableau I (Fig. 13 a) résume les essais thermiques effectués; les températures θ_c, θ_f et la température maximale du trou central ont été définies en III.1 , le tableau II (Fig. 13 b) indique la valeur de ρ avant et après essai ; les différences de résistivité pour les zones mesurées "i" - "c" - "e" n'étant pas importantes, compte tenu de la nature du matériau, nous avons indiqué la moyenne des trois mesures correspondantes, et les écarts en % des valeurs extrêmes avec la moyenne de ρ .

Le graphique Fig. 14 concerne les essais correspondants à une température de la face supérieure de l'échantillon de 100 °C environ, il montre que la valeur de la résistivité reste très proche de la valeur initiale. Le graphique Fig. 15 donne les valeurs de résistivité après des chauffages de 300 et 400 °C.

On constate dans ce cas une importante diminution de la résistivité dès le 1er jour d'essai, la valeur finale étant approchée dès le 4ème cycle de 24 h à θ_c voisin de 400 °C.

Ces graphiques montrent que la durée totale de chaque essai varie de 5 à 19 jours (24 h) avec un nombre de cycles permettant d'effectuer un nombre de mesures à 22 °C $\pm$ 2 °C très variables selon les échantillons.

TABLEAU I

Echantillon	TEMPERATURES		GRADIENT	TEMPERATURE MAXIMALE TROU CENTRAL	DUREE
	θ_c °C	θ_f °C	$\theta_c - \theta_f$ °C	°C	JOURS (24h)
G_1	113	79	34	230	9
T_1	115	78	37	225	8
$G_{1,5}$	153	109	44	290	1
$T_{1,5}$	152	78	74	225	5
$G_{1,2}$	122	88	34	245	22
T_3	300	171	129	480	$13\frac{1}{2}$
T_4	403	184	219	500	$11\frac{2}{3}$
G_4	388	182	206	500	18
$G_{5,5}$	619	356	263	1 020	9
$T_{6,7}$	674	286	388	820	$2\frac{1}{4} + 4\frac{2}{3}$
G_1 bis	100	55	45	160	17
G_6	613	265	348	740	10

Figure n° 13 a

TABLEAU II

ECHANTILLON	TEMPERATURE θ_c °C	RESISTIVITE MOYENNE				DUREE JOURS (24h)
		AVANT ESSAI		APRES ESSAI		
		Ω .cm	Ecarts %	Ω .cm	Ecarts %	
G_1	113	12300	+ 10,5 - 10,5	12575	+ 9,6 - 6	9
T_1	115	4140	+ 8,7 - 4,6	4500	+ 7,8 - 6,7	8
$G_{1,5}$	153	17600	+ 9,6 - 6,8	11200	+ 8 - 3,5	1
$T_{1,5}$	152	22700	+ 7,9 - 5,7	15200	+ 1.0 - 12,5	5
$G_{1,2}$	122	30900	+ 4,85 - 6,8	16500	+ 16,4 - 29,6	22
T_3	300	20000	+ 1 - 1,5	760	+ 8,1 - 7,9	$13\frac{1}{2}$
T_4	403	26900	+ 4,1 - 3,3	530	+ 0,57 - 0,57	$11\frac{2}{3}$
G_4	388	25700	+ 1,95 - 1,55	520	+ 2,3 - 0,57	18
$G_{5,5}$	619	27300	+ 2,6 - 1,1	303	+ 8,9 - 0,0	9
$T_{6,7}$	674	22800	+ 2,2 - 3,6	500	+ 30 - 4,4	$2\frac{1}{4} + 4\frac{2}{3}$
G_1 bis	100	29500	+ 7,8 - 4,7	25000	+ 2,3 - 3,3	17
G_6	613	2470	+ 7,3 - 12,5	300	+ 0,0 - 0,0	10

Figure n° 13 b

Chaque point sur un graphique représente un cycle de chauffage : soit un à deux balayages sous vide de 10^{-1} mm de Hg, puis une montée en température (d'une demie heure à deux heures selon la température maximum à atteindre), un palier à la température désirée de un ou plusieurs jours, une descente en température sous vide, puis un retrait de l'échantillon pour effectuer les mesures de résistivité à l'ambiante du laboratoire.

A titre d'exemple, deux cycles ont été effectués pour un essai de durée totale de 17 jours (chauffage 1, Fig. 14) et 6 cycles pour un essai de 9 jours (chauffage 4, Fig. 14).

Le graphique Fig. 16 regroupe les résultats obtenus à des paliers de chauffage différents.

Pour cette série d'essais, il n'a pas été nécessaire d'effectuer des mesures de résistivité en d'autres zones que celles définies "i" - "c" - "e" les résultats étant homogènes après vérification sur d'autres rayons de l'échantillon.

Nous remarquons sur les figures 14 et 16 qu'il n'y a pas de diminution de ρ pour les échantillons G_1bis, $G_{1,2}$, G_1, T_1 ; or, toutes ces pastilles n'ont pas été chauffées à plus de 122 °C sur la face mesurée. Nous pouvons donc dire qu'en dessous de cette température, ce type de chauffage sous vide n'apporte aucun changement immédiat des paramètres qui agissent sur la résistivité.

C'est pour vérifier ce résultat que nous avons effectué l'essai G_1bis d'une durée de 17 jours qui confirme la tendance de ρ à diminuer.

Par contre, pour des températures supérieures à 300 °C, (G_4, T_4, Fig. 15) la décroissance de ρ est importante après un seul cycle de 24 heures d'essai.

Nous avons constaté sur tous les échantillons avant essai, des valeurs parfois différentes de la résistivité entre leurs faces dont la microstructure n'est pas semblable (Chapitre 4 - Fig. 26) ; nous imputerons ce phénomène au mode de frittage antérieur des pastilles, qui est effectué sur un creuset en molybdène, créant un gradient thermique non désiré, et responsable de cette variation.

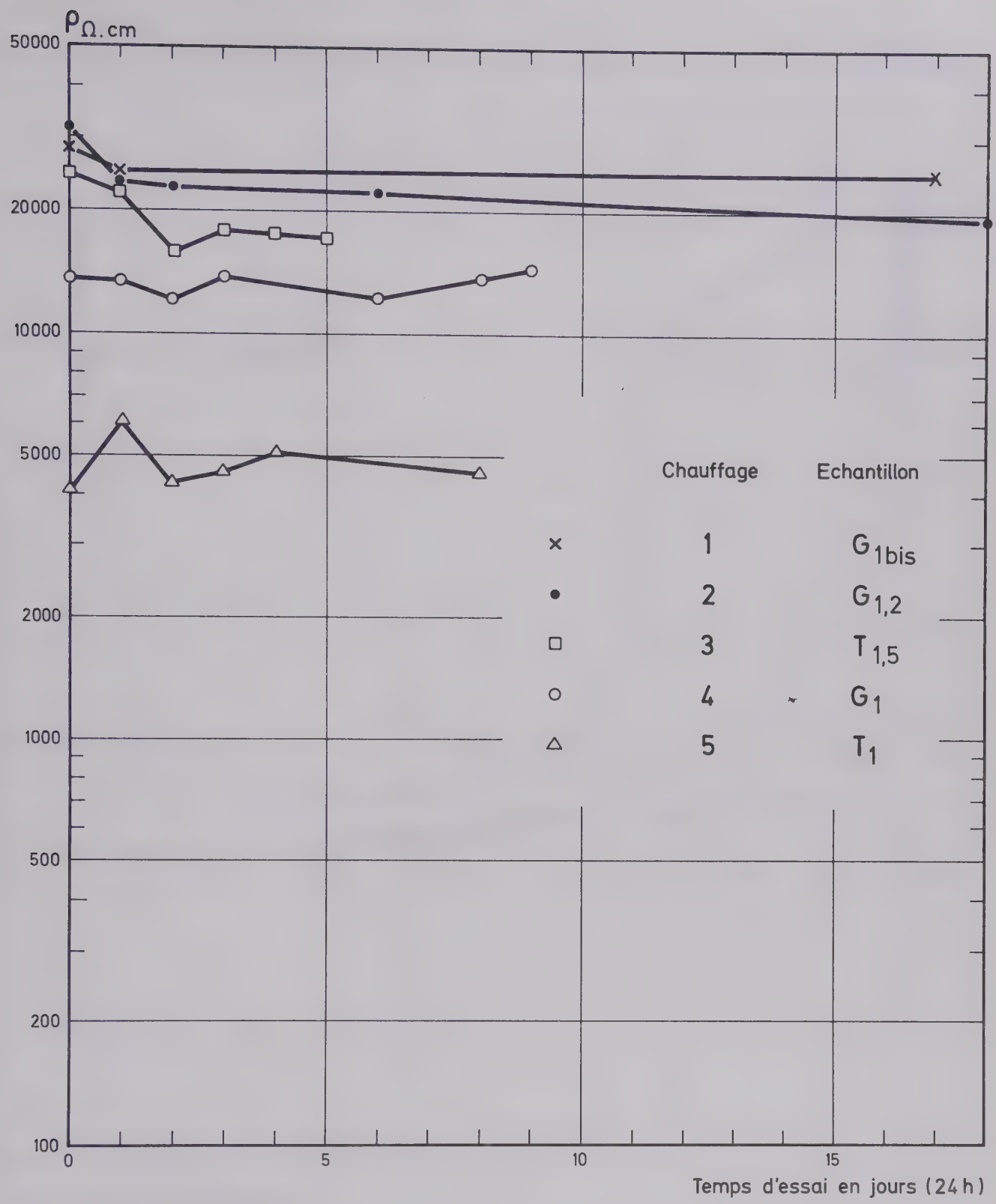


Fig. 14 _ Mesure de la résistivité ρ mesurée à l'ambiante en fonction des cycles de chauffage axiaux

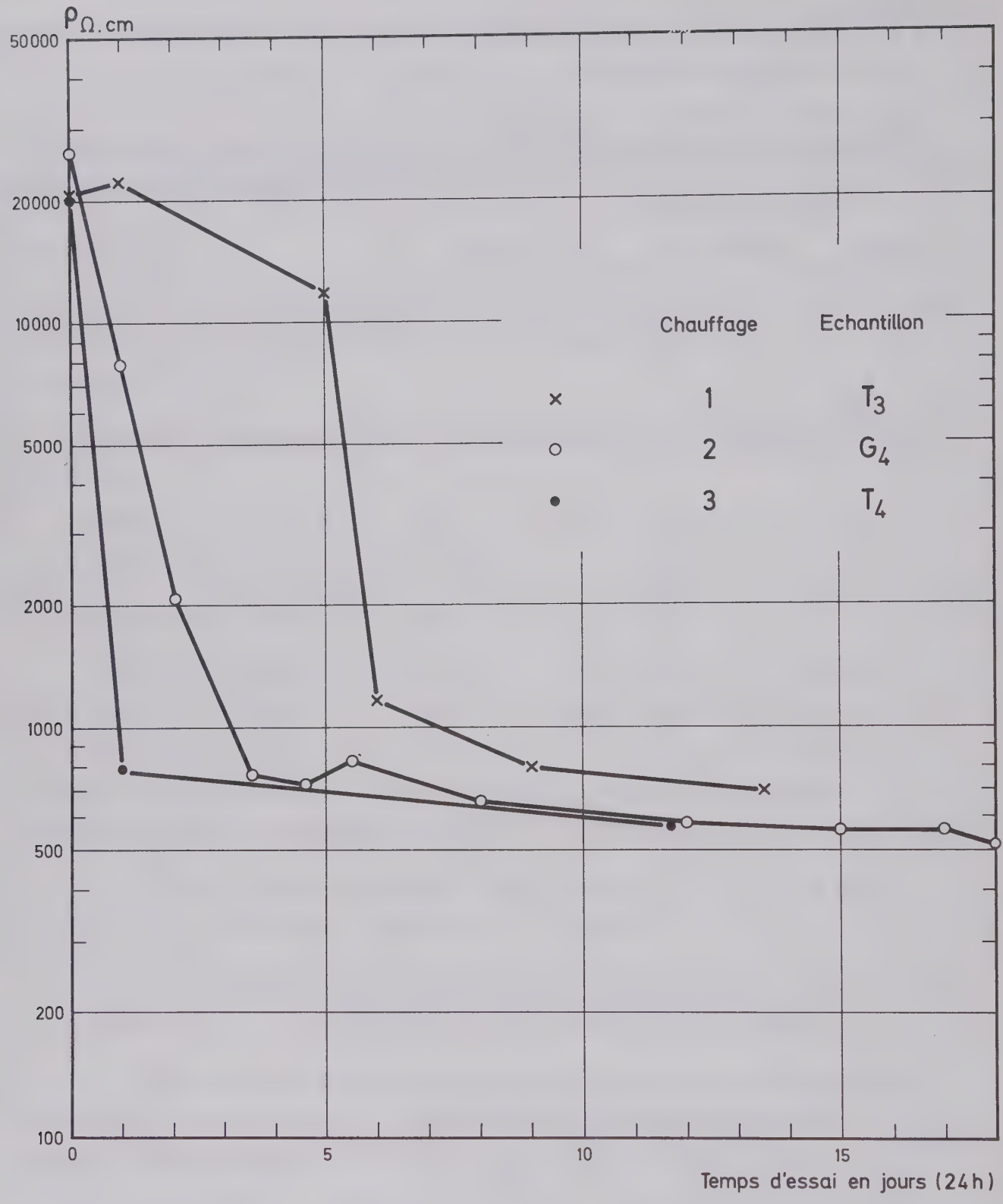


Fig. 15 _ Mesure de la résistivité ρ mesurée à l'ambiante en fonction des cycles de chauffage axiaux

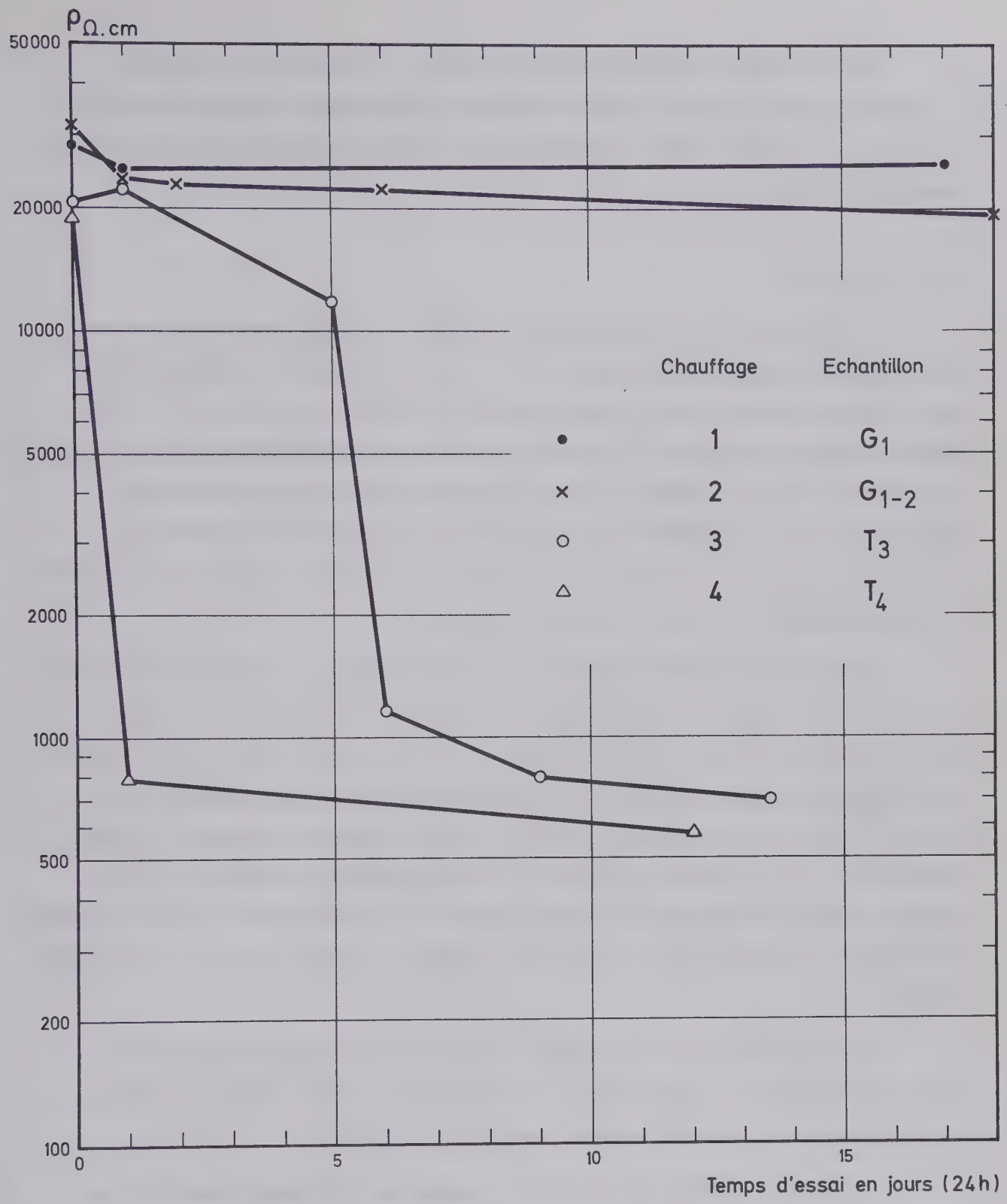


Fig. 16 _ Mesure de la résistivité ρ mesurée à l'ambiante en fonction des cycles de chauffage axiaux

On remarque également que les résistivités mesurées sur les faces opposées des échantillons traités à plus de 300 °C, tendent vers des valeurs identiques ; ce résultat, non mentionné dans cette série d'essais, sera toujours confirmé après les traitements ultérieurs.

III.4 - DISCUSSION

La diminution très importante de la résistivité constatée après cette première série d'essais de chauffage sous vide ($\simeq 10^{-4}$ mm Hg) avec gradient de température axial, a été citée par différents auteurs, dont C.F. LUCKS et H.W. DEEM [17] qui, après des essais sous vide de 10^{-5} mm de Hg, ont constaté une augmentation de la conductivité ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) après retour à la température ambiante, et attribuent ce phénomène à une homogénéisation de l'échantillon pour un premier cycle d'essai ; le deuxième cycle ayant donné lieu, au contraire, à une légère diminution de conductivité est interprété comme une perte d'oxygène sous vide.

Robert K. WILLARDSON et AL [18] qui ont opéré sous un vide de 10^{-5} mm de Hg avec gradient de température, constatent un changement de la conductivité pendant des essais à plusieurs cycles de température sur des échantillons frittés. R.A. WOLFE retrouve sous circulation d'hélium des résultats analogues et les attribue à une oxydation en surface [19]. D'autres auteurs incriminent une oxydation affectant le rapport O/U des échantillons, due à l'atmosphère utilisée. Il n'y a cependant pas eu de la part de ces chercheurs, des études concernant la conductivité à la température ambiante et les cycles de températures effectués servent au tracé de la courbe : conductivité σT en fonction de 1 000/T.

Pour justifier des résultats obtenus, nous avons fait procéder à des sondages concernant la valeur du rapport O/U avant et après essai ; ces examens ont confirmé des valeurs de stoechiométrie comprises entre 2,004 et 2,001.

Nous avons également effectué des étuvages sous vide pour éliminer, le cas échéant, une absorption d'eau accidentelle ; les contrôles de résistivité avant et après ces séchages, n'ont pas décelé des changements de la valeur de ρ ; la température d'étuvage n'a pas dépassé 100 °C pour éviter un changement de la résistivité occasionnée par les phénomènes que nous venons de décrire.

Les essais qui vont suivre seront effectués à une température supérieure à 400 °C pour θ_c avec examen de la microstructure avant et après polissage, pour y trouver la motivation de cette diminution importante de la résistivité.

CHAPITRE IV

ESSAI DE CHAUFFAGE A BASSE TEMPERATURE SUR DES ECHANTILLONS DE RESISTIVITE TRES DIFFERENTES

IV.1 - SELECTION DES ECHANTILLONS

Les pastilles en notre possession ont été fabriquées à la C.I.C.A.F., elles sont constituées par des cylindres percés d'un trou à leur centre et rectifiées aux cotes suivantes :
diamètre 13 mm $\pm$ 0,01 - longueur 1 : 12 mm $\pm$ 0,02 - trou central : diamètre 5,65 mm $\pm$ 0,05.

Les mesures de stoechiométrie effectuées à Bollène par gravimétrie ou polarographie indiquent un rapport O/U compris entre 2,001 et 2,006. Les pastilles devant subir cet essai à basse température, ont été choisies parmi celles ayant des valeurs de ρ comprises entre 2 000 et 40 000 Ω.cm.

Nous avons sélectionné pour le mesureur à quatre pointes quatre échantillons dont le coefficient de résistivité ρ est en moyenne de 3 000, 13 500, 20 000 et 35 000 Ω.cm aux points "i" - "c" - "e" alignés sur un rayon défini par un repère effectué avec un marqueur indélébile côté de la face testée. (Fig. 12).

Un dosage spectrographique des impuretés contenues dans ces échantillons a donné les résultats suivants ; en p.p.m par rapport à l'uranium :

Si	Fe	Mn	Cr	Ni	Al	Cu	B	Mo
45	$\leqslant$22	$\leqslant$4	$\leqslant$8	6 à 12	12 à 40	$<$2	$<$0,2	$<$11
Zn	Mg	Pb	Ag	Bi	Sn	V	P	Cd
$<$50	$<$4	$<$2	$<$0,2	$<$2	$<$2	$<$11	$<$55	$<$0,3

soit un total de 270 p.p.m d'impuretés*

* La teneur en C est inférieure à 15 ppm (dosable au-dessus de 35 p.p.m à la SFEC à Bollène).

IV.2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Après repérage, les pastilles dont on désire examiner la microstructure sont polies au moyen de papiers abrasifs.

Le dégrossissage s'effectue avec les papiers de grades 180-240-320 et 400, le prépolissage avec le 600 et le 600 "soft".

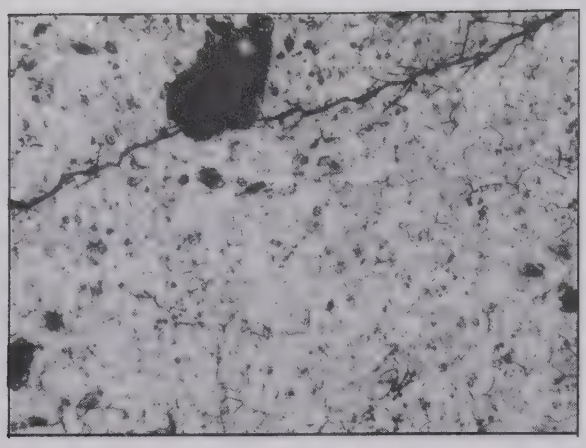
Le polissage proprement dit est effectué avec une solution d'alumine 3 000 angströms (0,3 µm) dans de l'eau distillée placée dans le bac d'une vibro-polisseuse, ce qui permet un polissage automatique de l'échantillon dont la durée maximale est de 18 à 24 heures.

Un polissage beaucoup plus rapide peut être effectué avec une pâte diamantée uniformément répartie à l'aide d'un diluant sur un feutre à poil ras disposé sur un plateau tournant, dans ce cas une première passe sera réalisée avec une pâte diamantée de 5 µm, la finition étant effectuée avec une pâte de 1 µm. Il est alors possible d'obtenir un polissage convenable dont la durée est de 15 à 30 minutes, le principal inconvénient de ce mode de polissage est qu'il se pratique manuellement avec un seul échantillon.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'échantillon est nettoyé par ultra-sons après chaque changement de grade de papier de manière à éviter la présence de grains abrasifs d'un diamètre plus grand au niveau des pores, cette façon de procéder présente l'inconvénient d'un grand nombre de manipulations ; cependant l'attaque chimique sera facilitée par la suite, le ressuage se trouvant très atténué sur une surface bien nettoyée.

Après polissage, un contrôle au microscope est souhaitable pour éviter d'effectuer une attaque sur une surface présentant des rayures ; le bain utilisé pour l'attaque chimique est constitué de 2,5 ml de SO_4H_2, 50 ml d'eau permutée, 50 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. La durée d'immersion varie de 45 à 80 secondes répartie en plusieurs paliers de 10 à 30 secondes selon les cas.

A chaque palier d'attaque, un rinçage à l'eau permutée et un nettoyage aux ultra-sons est nécessaire pour éviter les ressuages et les colorations.

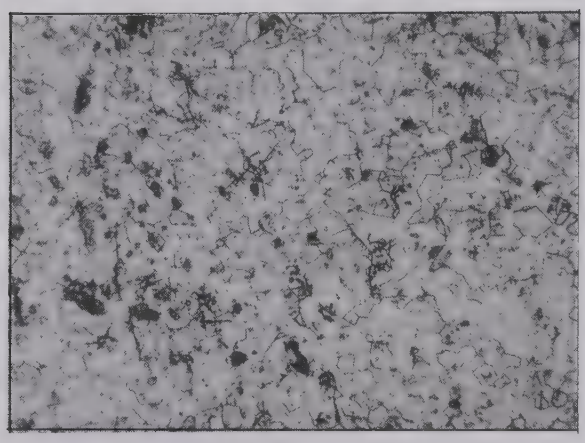


x 300

ρ = 3640 Ω . cm

porosité = 12,3 %

ø grains = 15 µm

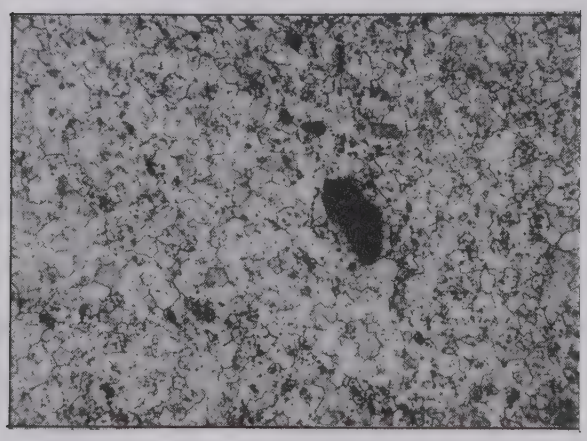


x 300

ρ = 13530 Ω . cm

porosité = 13,8 %

ø grains = 13 µm

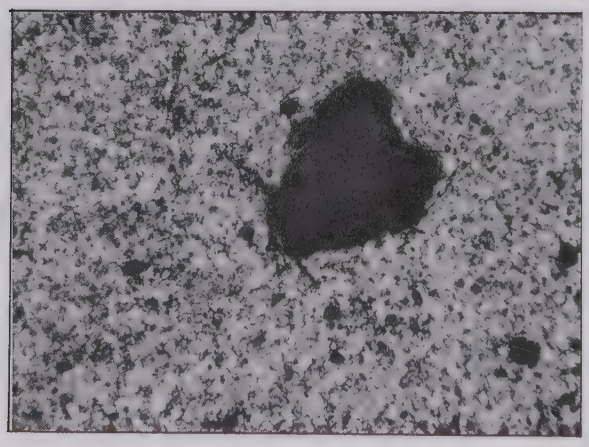


x 300

ρ = 16000 Ω . cm

porosité = 10,8 %

ø grains = 12 µm



x 300

ρ = 33500 Ω . cm

porosité = 17,2 %

ø grains = 7,5 µm

Echantillons avant traitement

Microstructure comparée à la résistivité et à la taille des grains

Fig. 17_

IV.3 - RESULTATS AVANT CHAUFFAGE

IV.3.1 - Microstructure

L'examen des échantillons au microscope optique est effectué sur la totalité des deux faces de chaque pastille.

Cet examen visuel montre si l'échantillon est suffisamment homogène pour qu'une seule microphotographie résume le faciès microstructural moyen de la totalité de la face examinée.

Pour les quatre pastilles choisies, les accidents de microstructure tels que : fissures importantes ou macropores sont uniformément répartis sur la surface totale examinée. De ce fait une seule microphotographie de chaque face a été effectuée dans la zone repérée "c" avec un grossissement de x 300.

L'examen au microscope de la taille des grains comparée avec celle des grilles A.S.T.M. nous conduit à attribuer à chaque échantillon un diamètre moyen des grains ; ce diamètre varie de 8 à 15 µm ainsi que le montre la fig. 17.*

IV.3.2 - Résistivité

Les valeurs de la résistivité mesurée sur chaque échantillon après polissage et attaque sont notées sur le tableau 3, Fig. 18 .

Le diamètre moyen des grains correspondant à chaque pastille y est également reporté.

La microporosité mesurée au "Quantimet 720"** figure également sur ce tableau.

L'évaluation de la surface de porosité peut se faire à partir d'une microphotographie, ou de la face polie de l'échantillon lui-même ; dans les deux cas, les macropores groupés ne seront pas comptés, la surface examinée sur la face de l'échantillon n'étant que de 0,29 à 0,72 mm^2, la répartition statistique serait faussée.

* Service d'études des éléments combustibles et structures. (C.E.N.S.)

** Service de recherche de métallurgie appliquée (C.E.N.S.).

TABLEAU 3

RESISTIVITE ET MICROSTRUCTURE AVANT ESSAI

ECHANTILLON		RESISTIVITE		MICROSTRUCTURE		O/U
		Centre	Moyenne	Ø moyen de grain µm	porosité %	
1/4 G F	1	2 780	3 260	15	10 %	2,001 à 2,006
	2	12 800	13 530	13	13,8%	
2/4 F	1	4 700	5 250	15	13,8%	2,001 à 2,006
	2	3 900	3 640	15	12,3%	
3/4 T F	1	25 400	27 200	12	24,8%	2,001 à 2,006
	2	15 700	16 000	12	10,8%	
4/4 T F	1	16 700	18 500	8 à 11	9 %	2,001 à 2,006
	2	33 200	33 500	7,5	17,2%	

Fig. 18

Le champ sélectionné pour la mesure est donc choisi en fonction de la microstructure moyenne apparente.

Le champ étant déterminé, les réglages de l'appareil sont effectués pour ne compter que la porosité, de ce fait les pores de surface apparente inférieurs à 0,625 µm ne seront pas comptés ; cependant, une compensation intervient du fait qu'au cours du réglage de l'image on peut estimer visuellement les surfaces non comptées qui sont à la limite de la définition de l'appareil.

L'examen du tableau de la Fig. 18 montre que la porosité est de 9 à 25% selon les faces et les échantillons examinés, et on remarque que plus la taille des grains est grande plus la résistivité est faible, avec une porosité apparente moindre que sur les échantillons à petit diamètre de grains.

Réciproquement, les grains de petite surface sont accompagnés d'une microporosité plus dense, les valeurs de la résistivité mesurée dans ce cas sont nettement plus élevées.

IV.4 - TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Le but des chauffages axiaux avec gradient de température est de retrouver la diminution importante de la résistivité observée dans la première partie et de rechercher parmi les différents paramètres des variations susceptibles d'expliciter ce phénomène.

C'est ainsi que l'examen de la microstructure, avant et après essai, va nous permettre d'observer les éventuels changements qui lui ont été apportés.

Les chauffages avec gradient de température ont été effectués en un seul cycle, soit : une montée en température, un palier et un retour à l'ambiante.

Après essai, un nouveau polissage a dû être effectué suivi de l'examen au microscope, la résistivité électrique ayant été remesurée aux points "i" - "c" - "e" selon le repère radial effectué.

IV.5 - RESULTATS APRES CHAUFFAGE

Les mesures de résistivité effectuées confirment les résultats des premiers essais c'est à dire une très importante diminution de la résistivité ainsi qu'il apparaît dans les tableaux n° 4a et 4b (Fig. 19).

L'examen de la microstructure montre après essai une meilleure définition des joints de grain et une porosité intragranulaire absente d'amas de microporosités.

La microphotographie Fig. 20-1-a de l'échantillon 1/4 avant essai montre des porosités sous forme d'amas intragranulaires (face 13 500 ohms) ; sur la microphotographie de la face 3 260 ohms ces mêmes porosités sont de surface moindre et en plus petit nombre.

TABLEAU 4a

ECHANTILLON		TEMPERATURES			RESISTIVITE Ω .cm			
		θ_c °C	θ_f °C	TROU CENTRAL °C	AVANT ESSAI MOYENNE	APRES ESSAI "i"	APRES ESSAI "c"	APRES ESSAI "e"
1/4 G F	1	758	532	1 450	3 260	450	443	450
	2	15h en palier		Point chaud	13 530	454	460	555
3/4 T F	1	620	344	950 Point	27 200	518	522	644
	2	80h en palier		chaud	16 000	244	288	354
4/4 T F	1	725	510	1 450 Point	18 500	6 500	1 108	950
	2	20h en palier		chaud	33 500	32 500	4 370	975

TABLEAU 4b

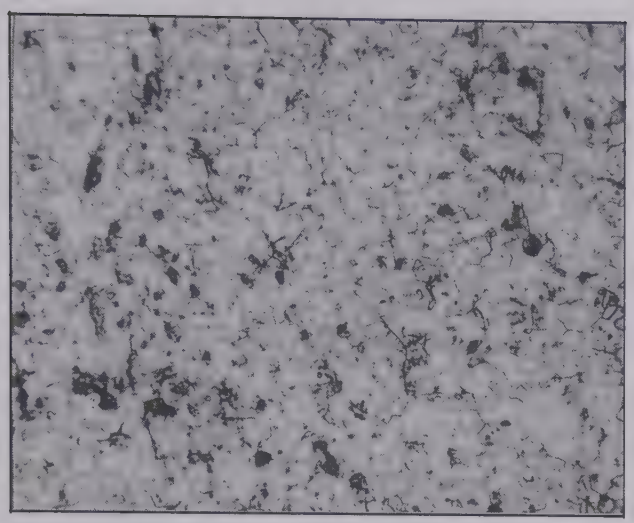
ECHANTILLON		MICROSTRUCTURE				O/U (SONDAGES)
		DIAMETRE MOYEN DES GRAINS - µm		POROSITE %		
		AV. ESSAI	AP. ESSAI	AV. ESSAI	AP. ESSAI	
1/4 G F	1	15	15 à 22	9,75	5	⩽ 2,001
	2	13	15 à 22	13,8	7,5	à 2,006
3/4 T F	1	12	12	24,8	6,4	⩽ 2,001
	2	11	11	10,8	6,4	à 2,006
4/4 T F	1	8 à 11	8 à 11	9	10	⩽ 2,001
	2	7,5	7,5	17,2	19	à 2,006

Fig. 19

AVANT TRAITEMENT

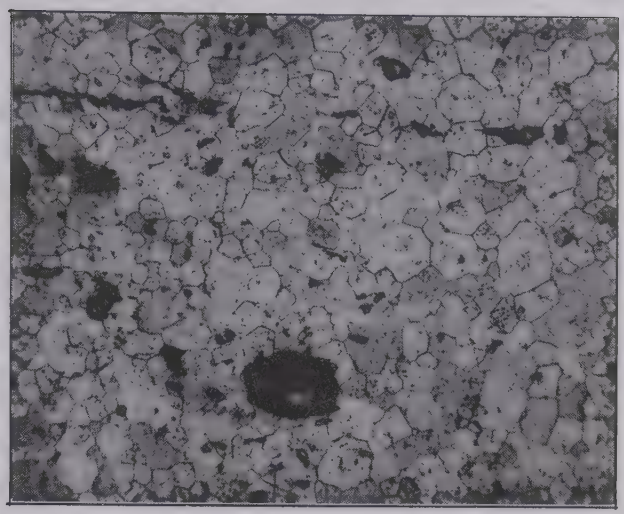
APRES 15 h à 758 °C

FACE 1



1 _ a x 300

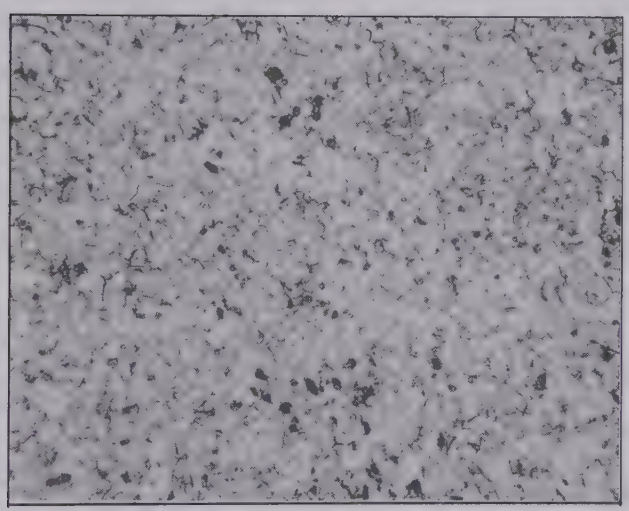
ρ = 13530 Ω . cm
porosité = 13,8 %
Φ grains = 13 µm



1 _ b x 300

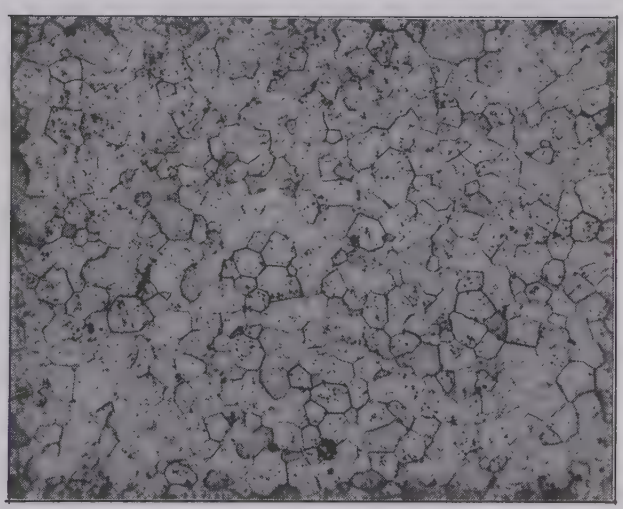
ρ = 489 Ω . cm
porosité = 7,5 %
Φ grains = 15 à 22 µm

FACE 2



2 _ a x 300

ρ = 3260 Ω . cm
porosité = 9,75 %
Φ grains = 15 µm



2 _ b x 300

ρ = 447 Ω . cm
porosité = 5 %
Φ grains = 15 à 22 µm

Microstructure avant et après traitement

Fig. 20 _

Après un chauffage de 15 h à 758 °C de la face polie, les microphotographies Fig. 20-1-bet 2-b nous montrent un contour des joints de grain dont les frontières sont bien définies, avec une porosité qui n'est plus en amas, et où seuls demeurent les macropores ainsi que le montre la Fig. 20-1-b (face 13 500 ohms après chauffage).

IV.6 - RECHERCHES SUR LA MICROSTRUCTURE

Les examens ont été effectués au microscope optique avec prise de microphotographies en des zones repérées, cependant un contrôle a plus fort grossissement pouvait nous apporter de nouveaux renseignements concernant la microstructure, c'est la raison pour laquelle il a été procédé à un examen au microscope électronique* dans la zone repérée sur les pastilles.

Les échantillons ont été préparés comme suit :

- un polissage tel que nous l'avons décrit au paragraphe IV.2.
- une attaque chimique pour révéler les contours des grains.
- une réplique négative effectuée avec une matière plastique : rhodoïd ou viodène.
- une réplique positive obtenue par dépôt de carbone, sous vide de 10^{-5} mm de Hg avec ombrage au germanium sous une incidence de 30°, sur la réplique négative ; la première empreinte est ensuite dissoute dans un solvant (acétone) sur une grille de cuivre.

Les grandissements utilisés ont été de 7 500 et 8 700 après amplification de 2,5 fois la microphotographie de base.

Les deux premières microphotographies : Fig. 21 concernent une pastille témoin, c'est à dire non traitée en température, dont la résistivité moyenne est de 5 400 ohms.cm.

L'échantillon 1/4 qui a subi un chauffage axial avec gradient de température, présente une microstructure montrée par les figures 22 et 23 ; on remarque sur l'échantillon témoin (Fig. 21) des grains ayant l'aspect d'une "ardoise non planée" et présentant des différences de niveau entre eux ; alors que ceux de la pastille chauffée (Fig. 22 et 23) ont un aspect rugueux, un relief moins accusé et une forme plus régulière.

*Laboratoire de rayons X et de diffraction électronique
C.N.R.S Meudon-Bellevue.

Indépendamment de tout traitement thermique après frittage on remarque sur les deux échantillons des grains lisses et des grains de forte rugosité apparente, ce phénomène a été décrit par A. PORNEUF [20] qui en avait attribué la cause à une attaque préférentielle selon certains plans atomiques.

Après étude par diffraction électronique, il en concluait que les plans les moins réactifs sont ceux d'orientation (111) et que les figures de corrosion triangulaires visibles sur les microphotographies des Fig. 21, 22 et 23 sont dues à des micropores, les macropores, quant à eux subissent une polyédrisation rapide.

Les différences que nous observons donc entre les microphotographies de la Fig. 21 et celles des Fig. 22 et 23 demeurent dans l'aspect "ardoisé" des grains Fig. 21 et dans celui finement spongieux (Fig. 22 et 23).

Sur la Fig. 22 le contour des joints de grain semble mieux délimité ce qui rejoint les observations faites sur les microphotographies optiques.

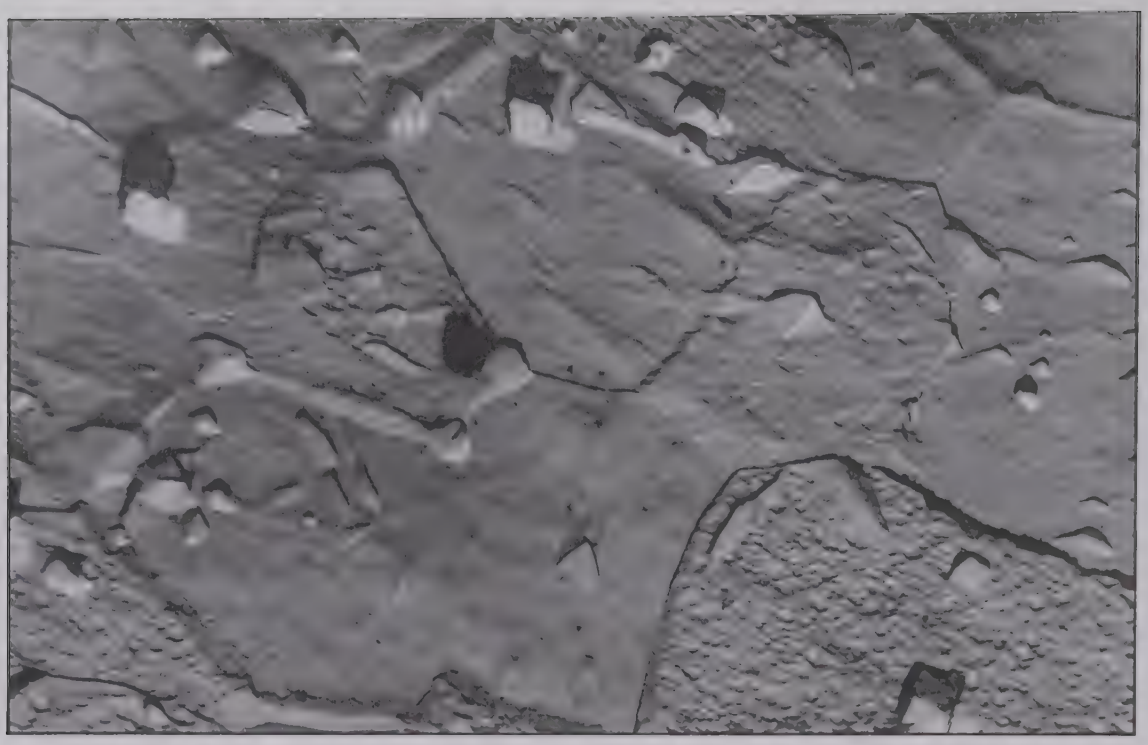
Un examen de trois échantillons de UO_2 fritté a été effectué au microscope à balayage*. (Stéréoscan). Un échantillon servait de témoin, sa résistivité était de 16 à 28 000 ohms.cm selon la face mesurée.

Les deux autres échantillons avaient été traités en température, parmi eux, la pastille 1/4 avait été examinée au microscope électronique après polissage des faces.

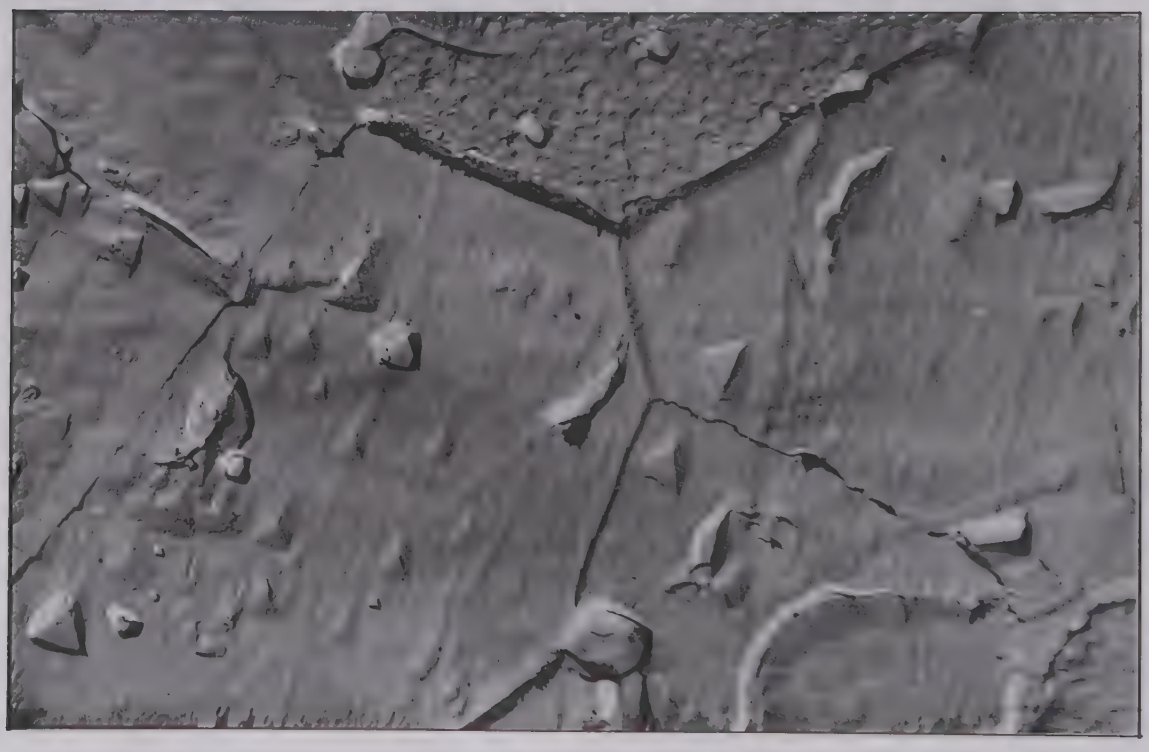
La résistivité mesurée sur les deux échantillons traités était de 447 ohms.cm pour la pastille 1/4, chauffée axialement pendant 15 h à 758 °C, et de 530 ohms.cm sur celle repérée T 4/2, chauffée de façon identique pendant 10 jours à 400 °C. Ces deux échantillons ont donc des valeurs analogues de résistivité après leur traitement thermique respectif.

Les microphotographies montrent des différences par rapport aux temps de chauffages, en effet celles de la Fig. 24 au grossissement x 650 (1-a) (1-4a) et (T 4/2-a) montrent un aspect de plus en plus net avec des porosités plus importantes.

*Service de recherche de métallurgie appliquée. (C.E.N.S.)



x 7500



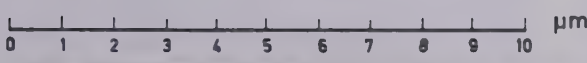
x 7500

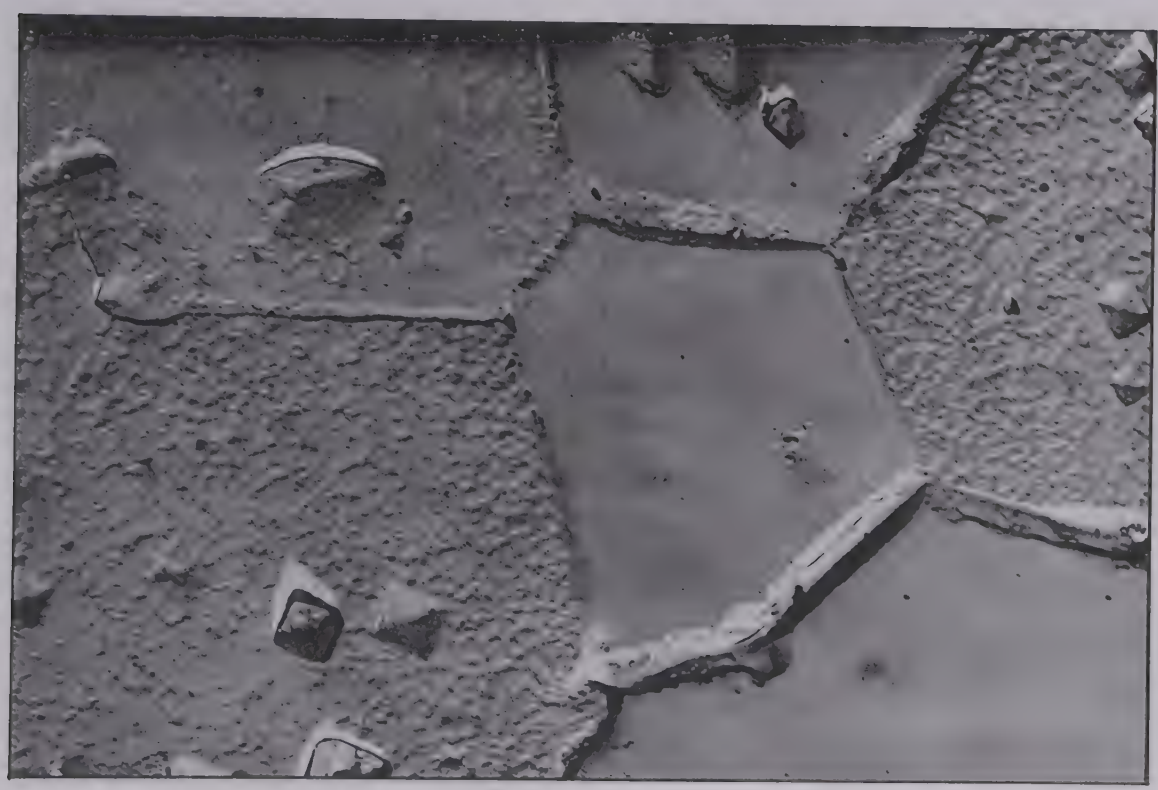
Echantillon non traité $\rho = 5400\ \Omega.cm$

Microphotographies au microscope électronique

Fig. 21 _

x 8700





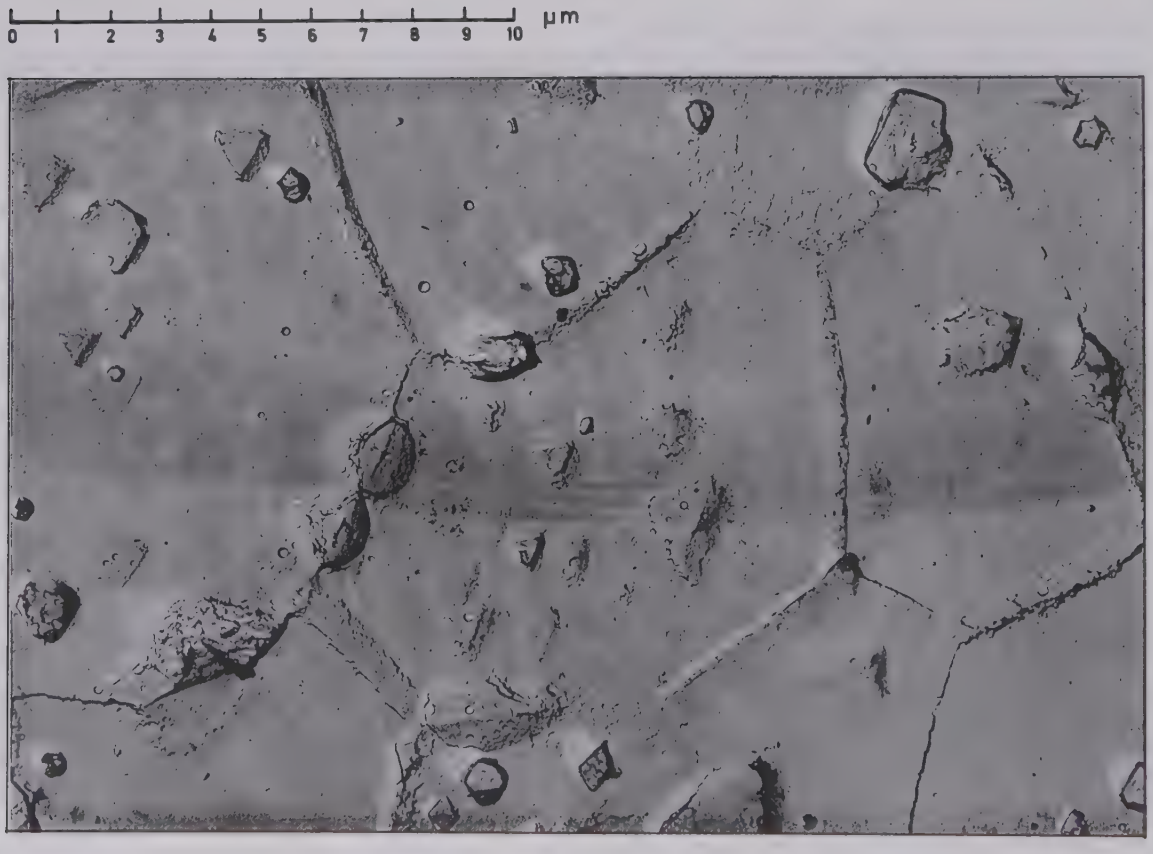
x 8700

Echantillon 1/4 traité 15 h à 758 °C ρ = 447 à 489 Ω.cm

Microphotographies au microscope électronique

Fig. 22_

x 7500

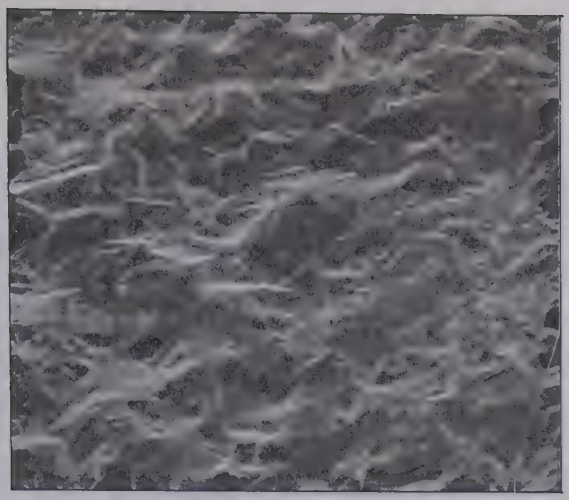


x 7500

Echantillon 1/4 traité 15 h à 758 °C ρ = 447 à 489 Ω.cm

Microphotographies au microscope électronique

Fig. 23-



1 - a x 650

Echantillon témoin non traité

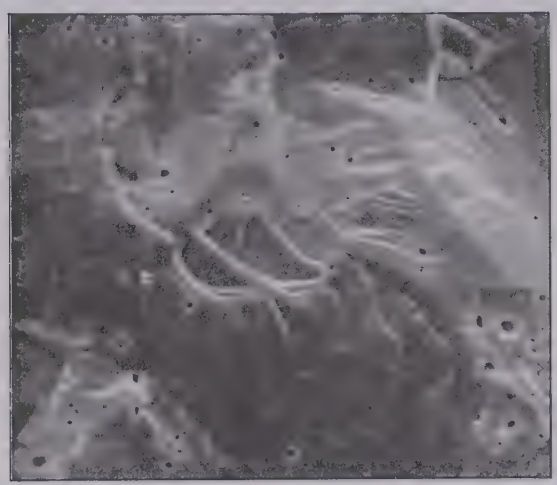
1 - b x 2600

ρ de 16 à 28000 Ω . cm

x 650

1 - 4 a

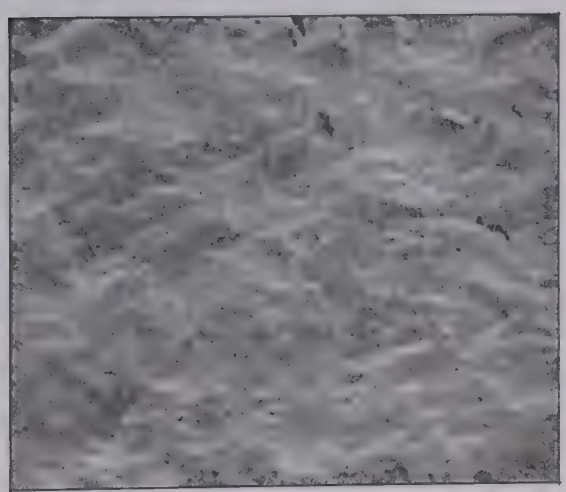
Echantillon traité 15 h à 758 °C



x 2600

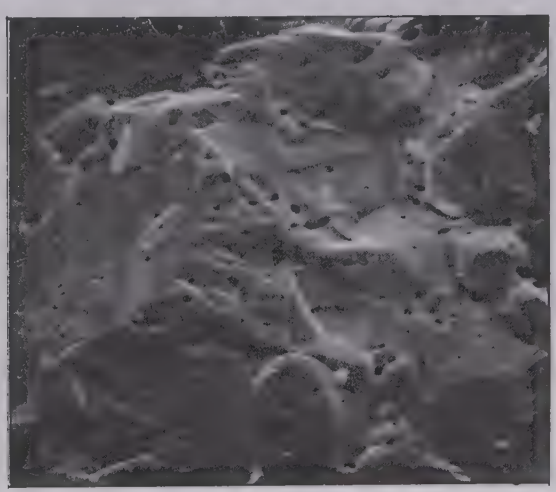
1 - 4 b

ρ = 447 à 489 Ω . cm



T4 - 2 a x 650

Echantillon traité 10 j à 400 °C



T4 - 2 b x 2600

ρ = 530 Ω . cm

Microphotographies au microscope à balayage

Fig. 24 -

Ceci se confirme au grossissement x 2 600 (1-b) - (1-4b) et (T 4/2b) qui montre sur l'échantillon T 4-2b chauffé 10 jours à 400 °C des pores de 5 000 Å en plus grand nombre que dans l'échantillon 1-4b ; la répartition de la porosité ne semble pas avoir d'influence notable sur la valeur de la résistivité dans le cas d'échantillons chauffés dans ces domaines de température, malgré l'observation de quelques gros pores intergranulaires. (Fig. 24-T4-2a).

Le tableau 4b Fig. 19, contient les résultats des mesures concernant la microstructure des trois échantillons essayés ; nous remarquons que seul, l'échantillon 1/4 a un diamètre moyen de grain qui a augmenté de 15 à 22 µm.

La pastille 4/4T ne présente aucune variation notable de la surface des grains, par contre, sa porosité qui était importante avant essai, n'a pas diminué et les valeurs mesurées pour ρ au tableau 4a Fig. 19 confirment ces résultats, la Fig. 26 montrant la microstructure correspondante.

La pastille 3/4T conserve son diamètre moyen de grains ; cependant, sa résistivité n'est pas encore "équilibrée". En effet, (Fig. 25 :1-2b) ses faces n'ont pas encore atteint une valeur identique de ρ comme nous le constatons sur l'élément 1/4G.

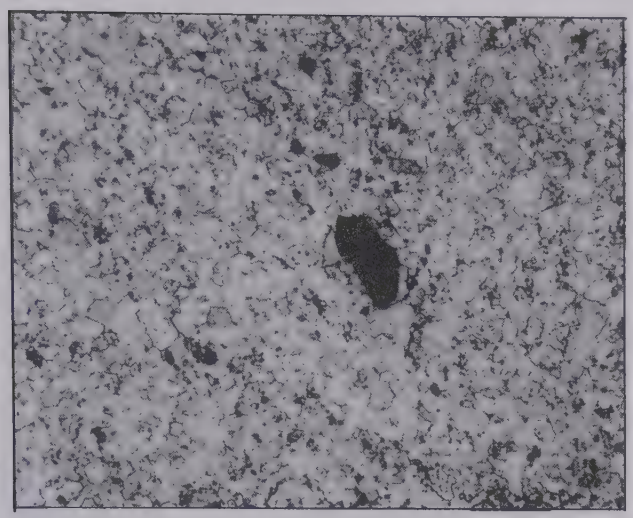
Il semble, d'après ces résultats, que l'échantillon 1/4G soit plus homogène que le 4/4T après essai identique en durée et en température ; cela peut s'expliquer du fait des valeurs plus élevées de ρ avant essai sur l'élément 4/4T (Fig. 18), pour lequel le palier de température n'a pas été suffisant pour rendre sa microstructure homogène. Il apparaît notamment sur les micrographies (Fig. 26), quelques grains de 15 µm noyés dans la microstructure fine caractérisant cet échantillon (5 à 8 µm).

Nous incriminons le temps de l'essai et non la température maximale en raison des résultats obtenus dans la section 3.3 où nous avions signalé qu'une durée de 96 heures alignait tous les résultats sans indiquer de valeur particulière de la température, qui doit cependant être supérieure à 120 °C pour provoquer une diminution systématique de ρ .

AVANT TRAITEMENT

APRES 80 h à 440 °C

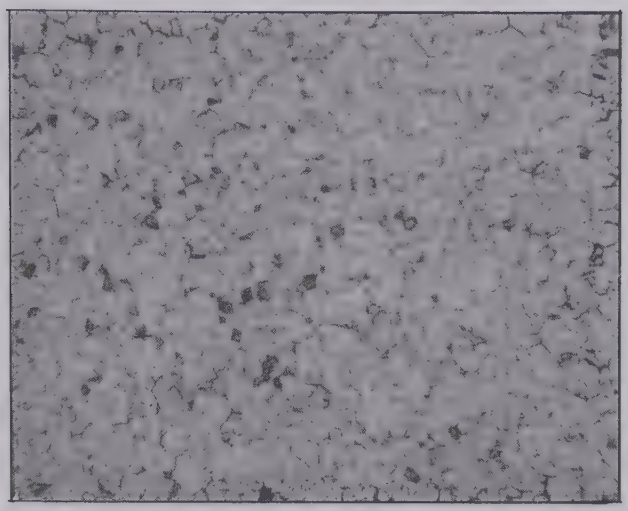
FACE 1



x 300

1 _ a

ρ = 16000 Ω . cm
porosité = 10,8 %
Ø grains = 11 µm

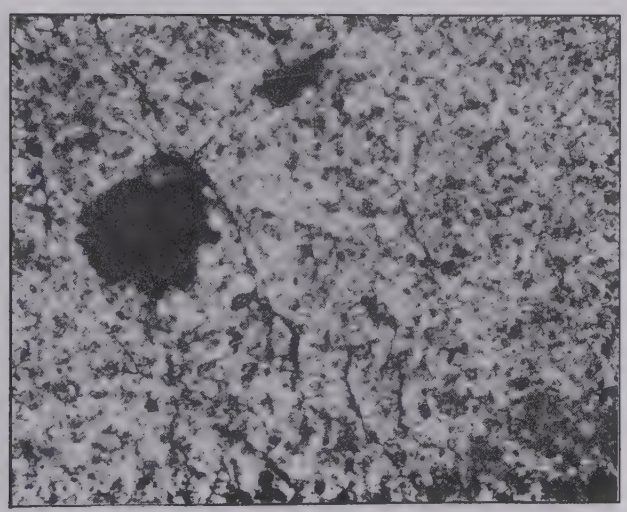


x 300

1 _ b

ρ = 294 Ω . cm
porosité = 6,4 %
Ø grains = 12 µm

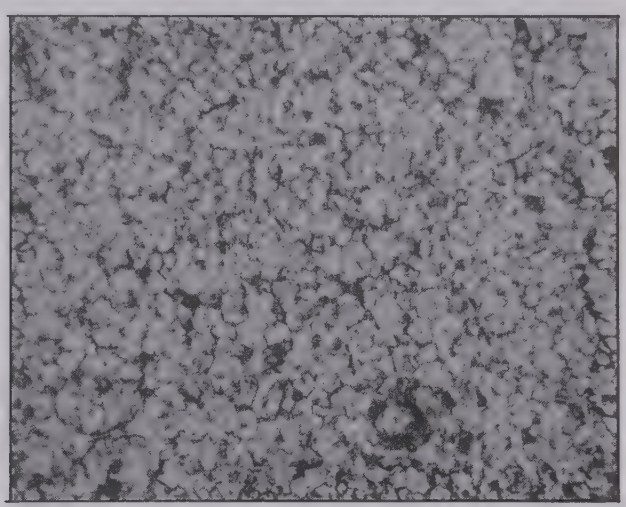
FACE 2



x 300

2 _ a

ρ = 27200 Ω . cm
porosité = 24,8 %
Ø grains = 12 µm



x 300

2 _ b

ρ = 561 Ω . cm
porosité = 6,4 %
Ø grains = 12 µm

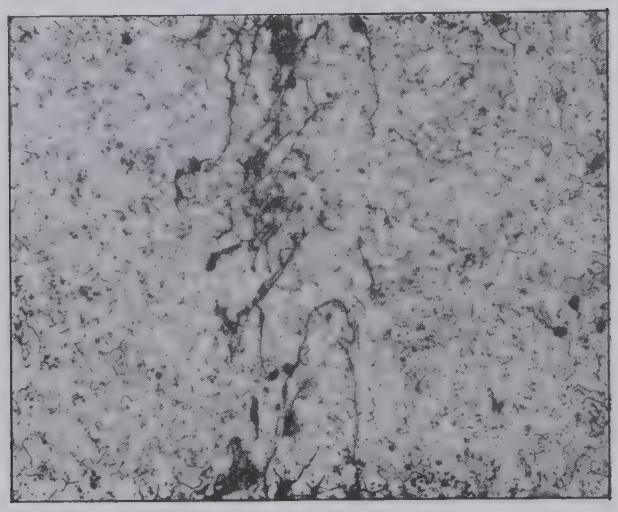
Microstructure avant et après traitement

Fig. 25 -

AVANT TRAITEMENT

APRES 20 h à 725 °C

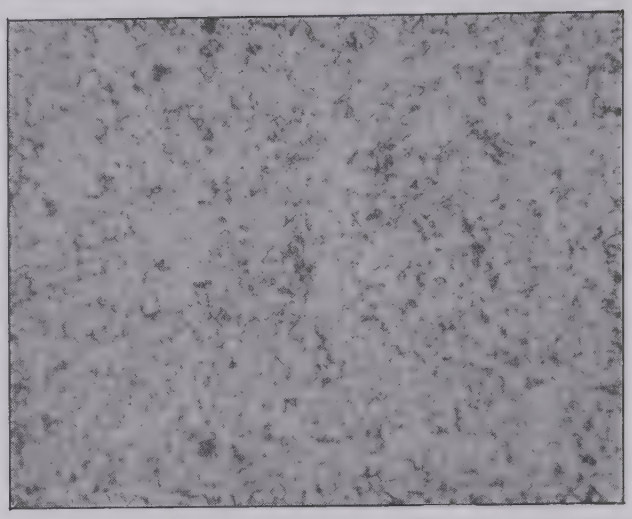
FACE 1



1 _ a

x 300

ρ = 18500 Ω . cm
porosité = 9 %
ϕ grains = 7 à 11 µm

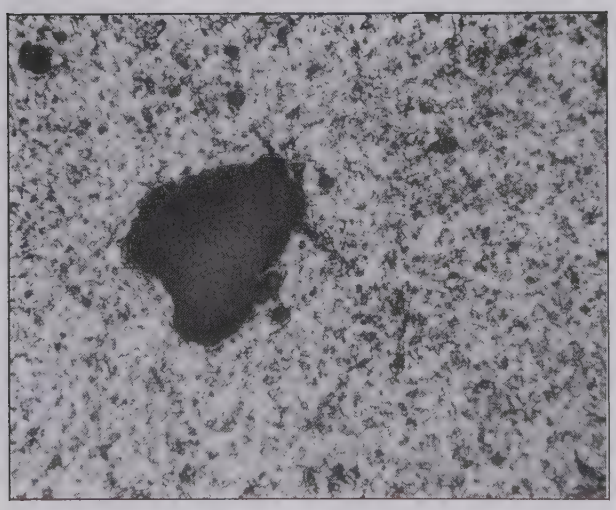


1 _ b

x 300

ρ = 950 à 6500 Ω . cm
porosité = 10 %
ϕ grains = 7 à 11 µm

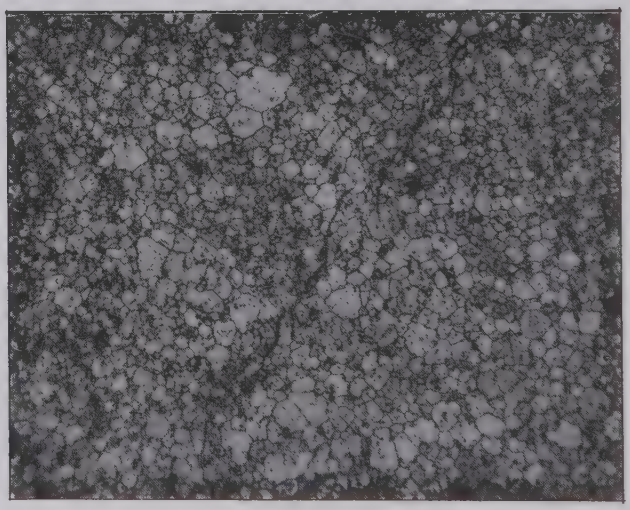
FACE 2



x 300

2 _ a

ρ = 33500 Ω . cm
porosité = 17,2 %
ϕ grains = 7,5 µm



x 300

2 _ b

ρ = 975 à 32500 Ω . cm
porosité = 19 %
ϕ grains = 7,5 µm

Microstructure avant et après traitement

Fig. 26 -

IV.7 - DISCUSSION

Les résultats que nous avons obtenu au chapitre précédent se trouvent ainsi confirmés, avec un seul cycle d'essai, en ce qui concerne la diminution de la résistivité.

L'examen des faces polies après chauffage, montre un réarrangement microstructural, qui se traduit par une polyédrisation des grains et une répartition intragranulaire de la microporosité.

Les valeurs obtenues pour la résistivité avant traitement sont d'autant plus faibles que la surface des grains est plus grande, cette confirmation nous a conduit à tracer la courbe de la résistivité en fonction du diamètre des grains avant essai (Fig. 60 bis).

Après traitement, la polyédrisation des grains, dont le grossissement n'est pas signalé pour ces valeurs de température*, semble être responsable de l'importante diminution de résistivité constatée ; la porosité fine est répartie dans les grains après traitement et les macropores ont des contours, qui sans être réguliers sont mieux définis.

* Dans la littérature un accroissement du diamètre des grains n'est signalé qu'à partir d'une température minimale de 1 4 00 °C.

CHAPITRE V

CHAUFFAGES A HAUTE TEMPERATURE

V.1 - BUT DES ESSAIS

L'étude de la microstructure comparée avec les valeurs obtenues du coefficient de résistivité, nous a montré qu'il y a entre elles, une corrélation certaine pour des échantillons de UO_2 n'ayant subi aucun traitement thermique après frittage.

Nous avons admis que l'influence de la porosité sur la valeur de la résistivité n'était pas le facteur prépondérant. Pour vérifier qu'elle est principalement une fonction de la taille des grains à stoechiométrie constante, nous avons provoqué sur les mêmes échantillons, un accroissement du diamètre des grains par chauffage axial sous vide, le but recherché étant d'obtenir sur la même face, après polissage, une microstructure variée orientée par le fort gradient de température entre le centre et la périphérie de chaque pastille ainsi traitée. Cette technique a été employée et décrite par plusieurs auteurs. (17, 21, 22, 23, 24).

Cependant, les chauffages à haute température introduisent une fissuration extrêmement importante des pastilles, ce qui n'est pas favorable aux mesures de résistivité qui ne peuvent être valablement interprétées que sur des zones homogènes.

V.2 - SELECTION DES ECHANTILLONS

V.2.1 - Mesures de résistivité

Les mesures effectuées lors des essais précédents conduisent à des valeurs très différentes entre échantillons dans les mêmes conditions de température, de l'intensité et du sens de passage du courant.

Pour préciser ces résultats, onze échantillons ont été sélectionnés en raison de leurs résistivités, comprises entre 2 800 à 39 500 ohms.cm dont la valeur commune de la stoechiométrie est voisine de 2,001.

Les mesures de résistivité avant polissage permettent de les grouper de la façon suivante :

- échantillons 1 à 4 : ρ varie de 2 820 à 6 350 ohms.cm
- échantillons 5 à 11 : ρ varie de 16 200 à 39 500 ohms.cm

Ces valeurs de ρ concernent la face destinée à être polie, nous avons vu précédemment au paragraphe III.3 que les résistivités avaient des valeurs différentes selon la face examinée et que cela semblait provenir du mode de fabrication des pastilles de UO_2 en général.

Un polissage de la face repérée a donc été réalisé dans les conditions décrites dans le paragraphe IV.2, avec finition en vibropolisseuse à l'alumine (3 000 Å).

Les mesures de résistivité, après polissage, effectuées dans la même zone peuvent encore se rassembler en deux groupes :

- échantillons 1 à 4 : ρ varie de 2 133 à 4 633 ohms.cm
- échantillons 5 à 11 : ρ varie de 14 430 à 38 770 ohms.cm

Ces résultats sont obtenus en effectuant la moyenne des trois mesures de ρ aux emplacements "i" - "c" - "e" disposés radialement et repérés avant polissage selon la génératrice proche de la zone "e" : Fig. 12 et 13 (paragraphe III.2)

Nous remarquons à la suite de ce travail mécanique sur l'échantillon, une diminution générale des valeurs de ρ qui va de 8,6 à 53,5% pour la face polie des onze échantillons, soit 26,8% en moyenne, que nous attribuerons aux nombreux nettoyages aux ultra-sons effectués lors du polissage ; en effet, la face non polie de chaque échantillon présente elle aussi, une diminution de la valeur de ρ mesurée avant essai.

Le pourcentage des variations constatées qui est de 26,8%, dépasse largement l'écart de 10% que nous tolérons aux mesures effectuées à des températures ambiantes de 22 $\pm$ 2 °C compte tenu de l'écart de positionnement des pointes de l'appareil de mesure de résistivité par rapport à la mesure avant polissage. (paragraphe III.2).

Les résultats concernant les mesures de résistivité sur les onze échantillons sont indiqués sur le tableau V - Fig. 27 .

Nous avons vérifié que les écarts de résistivité entre les deux faces d'une même pastille (paragraphe III.3) étaient conservés après un polissage mécanique ; nous avons donc mesuré la résistivité globale de nos pastilles en rendant leurs faces conductrices par dépôt d'une couche de carbone colloïdal (aquadag) qui présente l'avantage de pouvoir être appliqué et retiré très aisément sans contamination résiduelle après dissolution dans de l'eau désionisée.

Deux méthodes de mesure ont été utilisées :

a) ohmmètre : ce type d'appareil permet une mesure instantanée de la résistance de l'échantillon avec beaucoup de facilité, les contacts nécessaires pour effectuer la mesure étant indépendants de la pression et de la surface de contact.

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau : Fig. 28. Un recoupement entre les valeurs obtenues par le mesureur à quatre pointes et cette méthode de l'ohmmètre est meilleure que 20% si l'on prend la moyenne des valeurs trouvées pour les deux faces.

b) Pont d'impédance : la deuxième méthode employée avec les faces des échantillons recouvertes d'aquadag est l'utilisation d'un pont d'impédance Général Radio type 1 650 A. La mesure de la résistance de chaque pastille peut être effectuée en courant continu ou alternatif à 1 000 périodes/sec. (Fig. 30).

Le montage utilisé est constitué par un serrage de deux électrodes de cuivre effectué sur la pastille à mesurer, au moyen de deux mors isolés (Fig. 29).

La résistivité peut se déduire de cette mesure à partir de la formule classique :

$$\rho = \frac{RS}{l} \qquad (17)$$

la section S de nos échantillons étant 1,0765 cm^2 $\pm$ 0,0045 leur longueur :
l : 12 mm $\pm$ 0,01.

TABLEAU 5

ECHANTILLON	RESISTIVITE OHMS.CM				RESISTIVITE ECARTS ENTRE FACES %
	FACE 1		FACE 2		
	AVANT POLISSAGE	APRES POLISSAGE	NON POLIE		AVANT POLISSAGE
	Centre	Moyenne	Centre	Moyenne	
1/11	2 820	2 133	5 150	3 460	83
2/11	3 800	3 000	5 500	4 100	45
3/11	4 800	2.556	3 700	3 460	35
4/11	6 350	4 633	3 880	2 260	64
5/11	16 200	16 600	34 000		110
6/11	19 800	20 133	38 500		94
7/11	22 100	14 430	40 700		84
8/11	27 000	16 970	36 000		33
9/11	29 000	22 930	23 800		22
10/11	34 300	27 570	21 000		65
11/11	39 500	38 770	30 900		28

Fig. 27

TABLEAU 6

ECHANTILLON	RESISTIVITE Ω.cm				COMPARAISON DES RESULTATS	
	EN SURFACE	GLOBALE				
	ρ MOYENNE DES FACES	OHM-METRE	PONT D'IMPEDANCE		ECARTS 4 POINTES%	
			CONTINU	1 000 Hz ALTERNATIF	OHM-METRE	PONT D'IMPEDANCE
1/11	3 980	3 600	4 500	4 500	10	14
2/11	4 650	4 200	5 850	6 950	- 11	49,5
3/11	4 250	4 050	4 600	4 700	- 5	10
4/11	5 100	5 400	6 200	5 950	8	24
5/11	25 100	28 800	38 700	36 000	15	54
6/11	29 150	31 400	42 500	42 500	7	45
7/11	31 400	27 000	37 400	37 400	- 16	19
8/11	31 500	29 000	41 000	38 000	- 8,5	30
9/11	26 400	31 500	39 000	39 000	19,5	48
10/11	27 500	30 000	41 000	36 000	9	49
11/11	35 200	40 500	51 000	45 000	15	14

Fig. 28

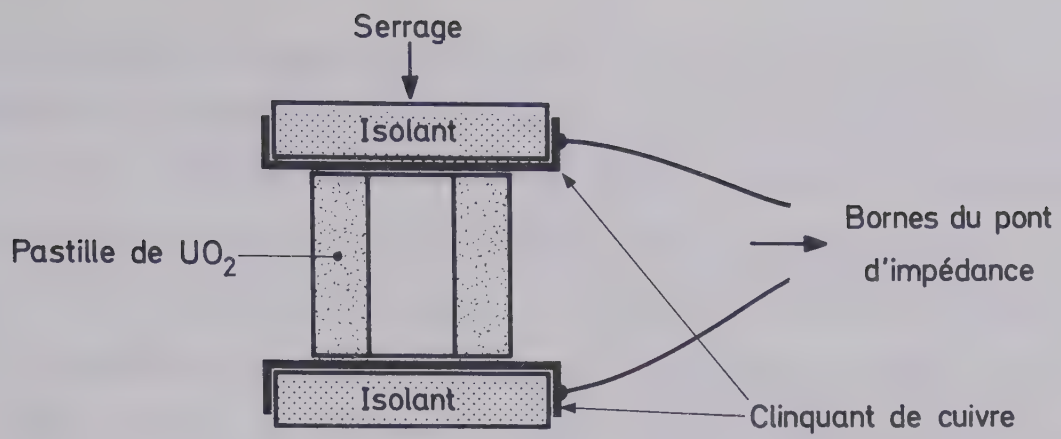

Serrage
Isolant
Pastille de UO_2
Bornes du pont d'impédance
Isolant
Clinquant de cuivre

Fig. 29

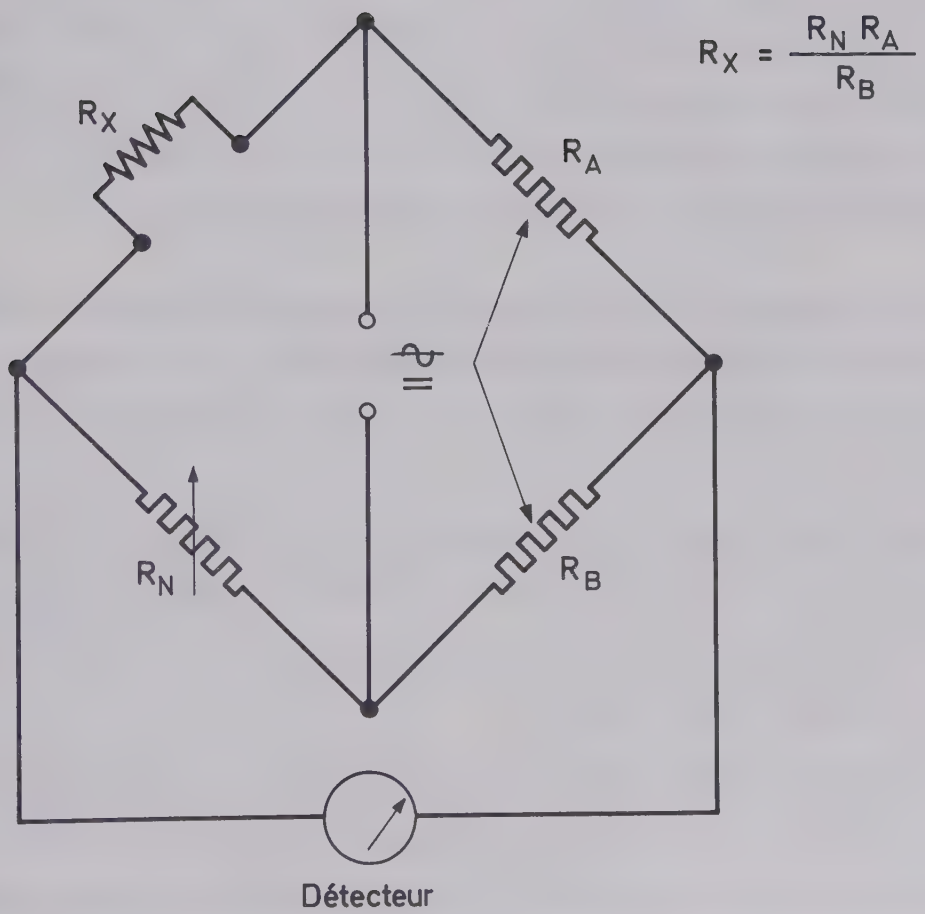

$R_X = \frac{R_N R_A}{R_B}$
R_X
R_A
R_N
R_B
Détecteur

Fig. 30

Les résultats obtenus par ce montage ont été en moyenne, supérieurs de 15 à 35% aux valeurs trouvées par la méthode utilisant un ohmmètre ; les différences dues à la nature du courant sont peu importantes et non significatives.

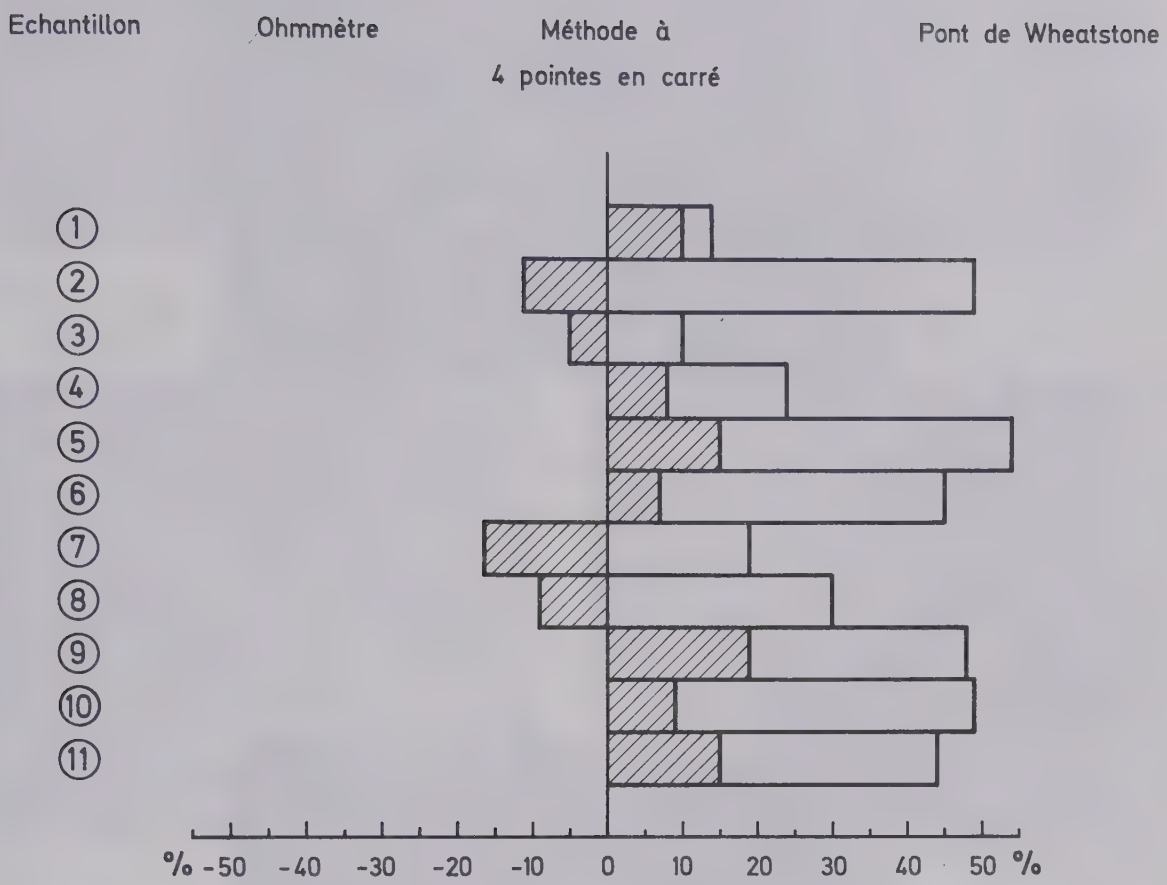
La comparaison des résultats obtenus par les trois procédés de mesure dont deux contrôlent la totalité de l'échantillon, est mise en évidence sur la Fig. 31.

Les différences relevées entre la résistivité globale de l'échantillon et la moyenne des deux faces mesurées par l'appareil à quatre pointes en carré, semblent très acceptables. En effet, nous avons vu qu'il y a des différences importantes entre faces d'un même échantillon (22 à 110%). Nous ne pouvions donc pas présager de l'homogénéité de la totalité de l'échantillon ; les mesures globales effectuées sur les pastilles nous ont renseigné à ce sujet ; malgré la nature complexe du matériau [18] dont la microstructure montre des macroporosités de taille et de répartition aléatoires, des microporosités intragranulaires ou sous forme d'amas, des fissures parfois importantes ainsi que des grains dont le diamètre moyen est difficile à apprécier ; (tout ceci pouvant être différent selon la face considérée de la même pastille avant traitement (Fig. 32)) nous avons obtenu une valeur de résistivité globale en accord avec les mesures effectuées en surface, quel que soit le procédé de mesure.

V.2.2 - Microstructure avant essai : Les résultats s'apparentent à ceux obtenus sur la Fig. 18 relative aux quatre échantillons du chapitre 4, ils sont résumés sur les figures 33 et 34 qui rappellent les résultats moyens de la résistivité mesurée sur la face polie.

Nous remarquons que les microphotographies sont classées selon les valeurs croissantes de la résistivité et, que les tailles de grain diminuent lorsque ρ augmente. Nous avons donc confirmation des premiers examens comparés de ρ et de la surface des grains (paragraphe 4.3.2 et Fig. 60 bis).

Le tableau Fig. 35, résume les résultats des mesures, après polissage d'une face, de la résistivité moyenne, de la taille des grains, de la porosité relevée sur la face polie et de la densité exprimée en % de la densité théorique prise, égale à 10,96.

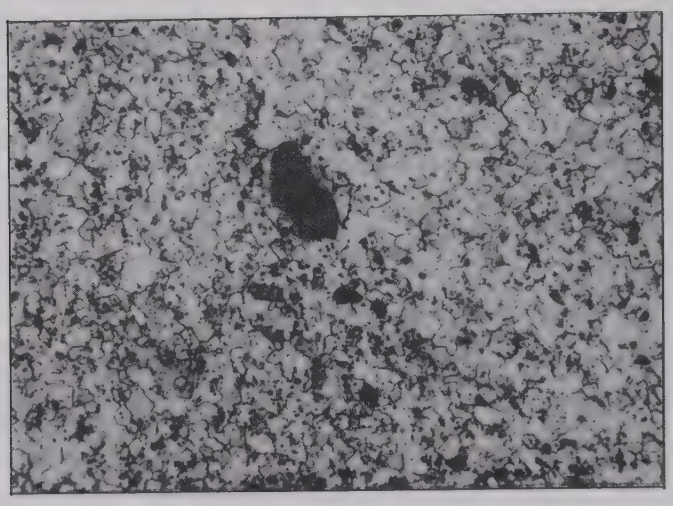


Graphique des écarts de résistivité par rapport à la méthode des quatre pointes

Ohmmètre

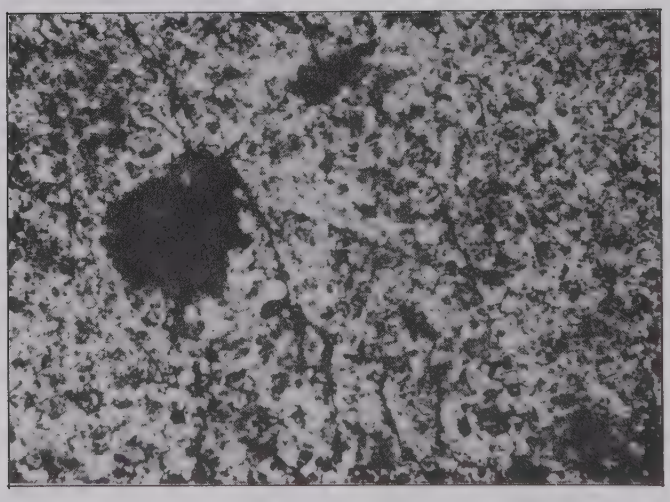
Pont de Wheatstone

Fig. 31



x 300

3/4 a

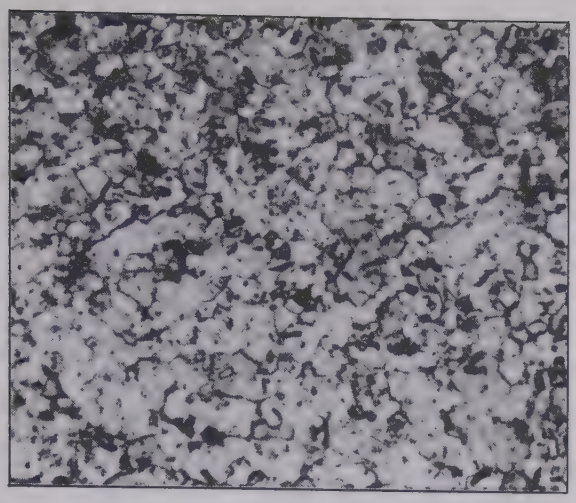


x 300

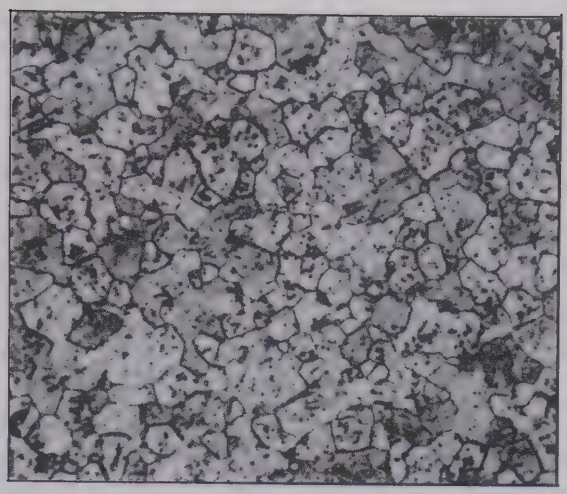
3/4 b

Faces de l'échantillon 3/4
avant traitement thermique

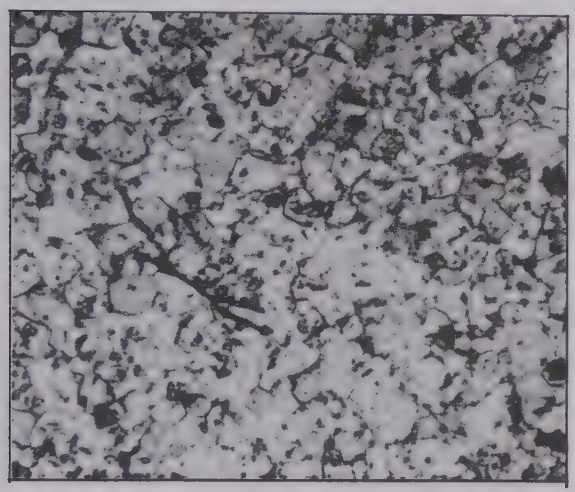
Fig. 32



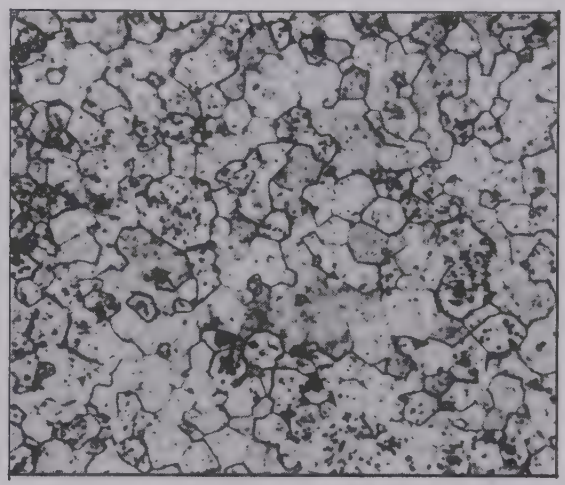
1 / 11 x 400
ρ moy = 2133 Ω . cm - ø grains = 11 à 15 µm



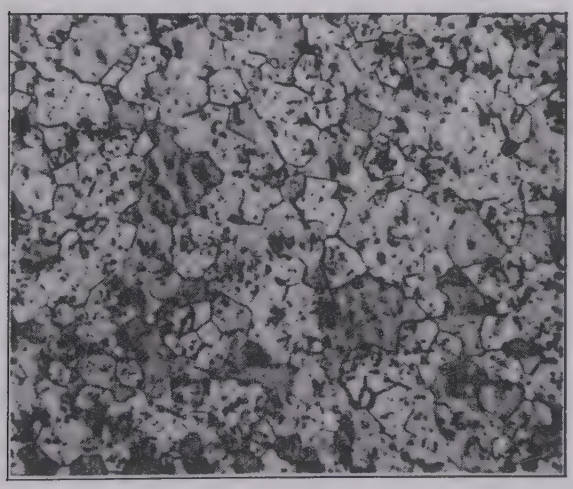
3 / 11 x 400
ρ moy = 2556 Ω . cm - ø grains = 11 à 15 µm



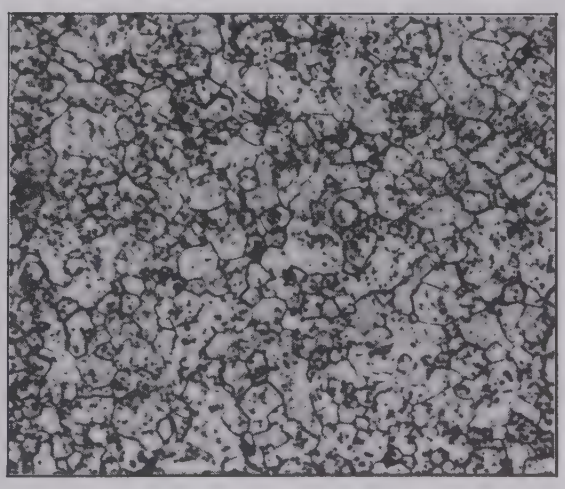
1 / 11 x 400
ρ moy = 2133 Ω . cm - ø grains = 11 à 15 µm



4 / 11 x 400
ρ moy = 4633 Ω . cm - ø grains = 11 à 15 µm



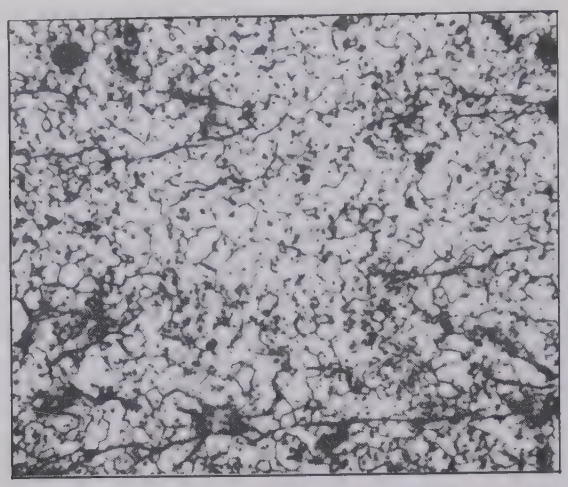
2 / 11 x 400
ρ moy = 3,000 Ω . cm - ø grains = 11 à 15 µm



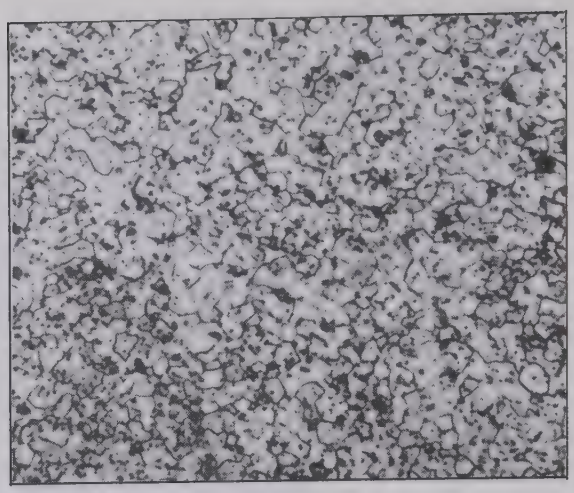
7 / 11 x 400
ρ moy = 14430 Ω . cm - ø grains = 13 µm

Comparaison entre la taille des grains et la résistivité de 11 échantillons non traités

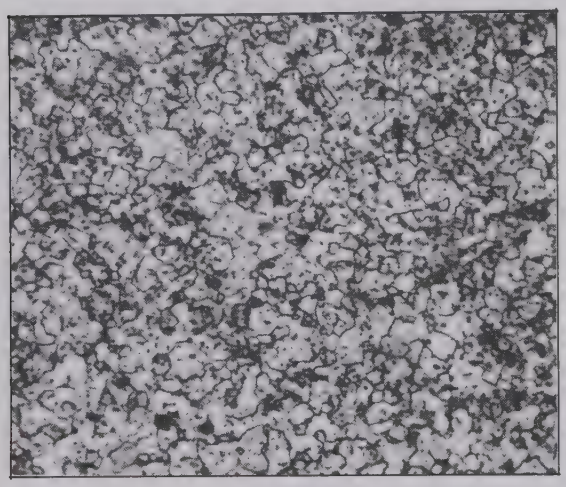
Fig.33 -



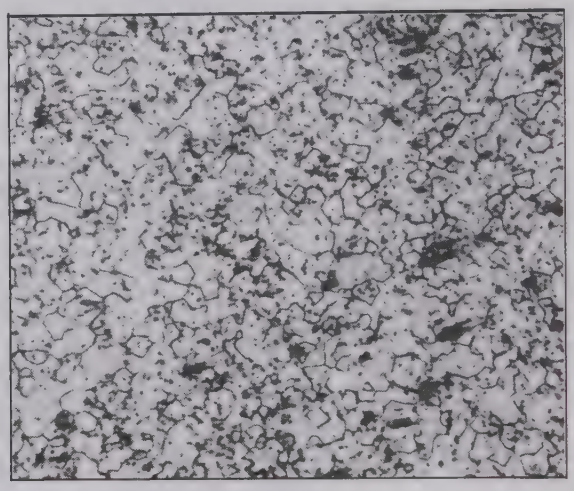
5 / 11 x 400
ρ moy = 16600 Ω.cm - ϕ grains = 11 µm



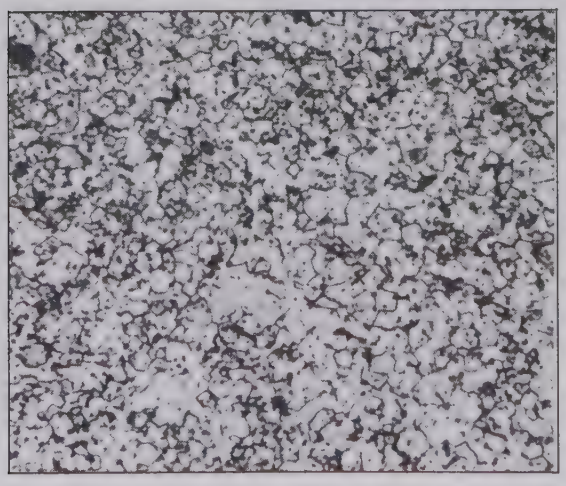
9 / 11 x 400
ρ moy = 22930 Ω.cm - ϕ grains 8 à 11 µm



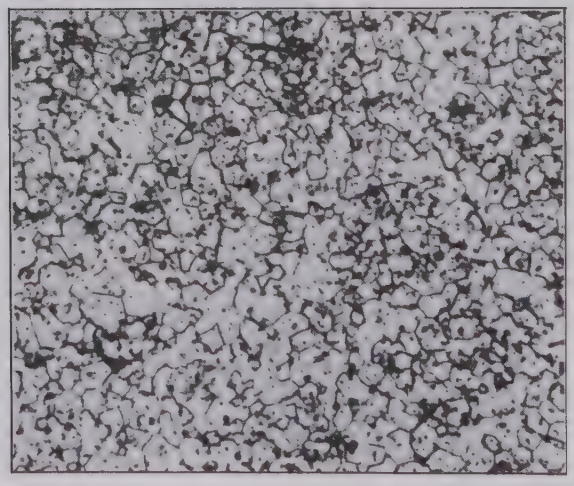
8 / 11 x 400
ρ moy = 16970 Ω.cm - ϕ grains = 11 µm



10 / 11 x 400
ρ moy = 27570 Ω.cm - ϕ grains = 8 à 11 µm



6 / 11 x 400
ρ moy = 20.133 Ω.cm - ϕ grains = 11 µm



11 / 11 x 400
ρ moy = 38770 Ω.cm - ϕ grains = 11 µm

Comparaison entre la taille des grains et la résistivité de 11 échantillons non traités

Fig. 34 -

TABLEAU 7

ECHANTILLON	RESISTIVITE MOYENNE FACE POLIE Ω.cm	TAILLE DES GRAINS µm	POROSITE %	DENSITE EN % T.D. 10,96
1/11	2133	11 à 15	12	97,4
2/11	3000	11 à 15	5,1	97,33
3/11	2556	11 à 15	8,5	
4/11	4633	11 à 15	9,9	97
5/11	16600	11	7,1	96,10
6/11	20133	11	8	96,29
7/11	14430	13	12	95,94
8/11	16970	8 à 11	8,6	95,94
9/11	22930	8 à 11	10	
10/11	27570	8 à 11		
11/11	38770	8 à 11	18	96,06

Fig. 35

Nous constatons que la porosité mesurée n'est pas en parfait accord avec les valeurs qui ont été trouvées pour la densité, qui traduit la porosité fermée des échantillons. En effet, la porosité visible à la surface de l'échantillon est aléatoire sur cet échantillonnage ; par contre, la densité diminue lorsque la taille des grains décroît (Mesures au Quantimet 720).

Les fortes densités vont de pair avec les grains de gros diamètre ; ce résultat est d'ailleurs confirmé (VI- paragraphe III) et est en accord avec J.H. JOHNSON et H.G. SOWMAN [25], qui indiquent une diminution de la porosité ouverte ou fermée avec l'augmentation de la densité.

V.3 - DESCRIPTION DE LA CELLULE DE CHAUFFAGE A HAUTE TEMPERATURE

L'expérience acquise au cours des essais précédents exécutés avec le dispositif d'essai de la figure 10 (Chapitre III paragraphe 1) et par les essais de mise au point ayant pour but d'éviter la détérioration des pastilles au cours des chauffages et des retours à la température ambiante, ou simplement lors de leur récupération, nous ont amené à utiliser un montage des échantillons, constitué par leur empilement avec un jeu latéral important, de manière à n'apporter aucune contrainte mécanique avant essai et aux températures maximales par suite du gonflement des échantillons.

De ce fait, le jeu diamétral a été de 1 mm avec les pièces susceptibles d'entrer en contact avec les pastilles.

Nous avons donc opté pour une détérioration minimale de nos pastilles pour en permettre l'étude, selon le gradient thermique (la fissuration trop importante d'une pastille ne nous permet plus d'effectuer les profils de résistivité), et éviter la diffusion éventuelle d'impuretés.

Cette cellule de chauffage n'a jamais donné lieu par la suite à des difficultés de récupération de l'échantillon comme cela s'était produit avec le dispositif à basse température, où des pastilles intactes après essai, avaient été détruites en cours d'extraction, le traitement thermique ayant modifié leur géométrie.

Dans la cellule haute température réalisée sur ce principe (Fig. 36), l'amenée de courant est effectuée par des passages sous vide pouvant supporter 400 ampères ; ils sont porteurs d'une barre de cuivre de 4 mm d'épaisseur et de 30 mm de largeur.

La partie supérieure de la cellule de chauffage est constituée d'une cosse en laiton (1) qui bloque plusieurs tresses de cuivre étamé (16) , ce qui constitue ainsi une liaison souple permettant les mouvements imposés par la dilatation de l'électrode de chauffage. La cosse en laiton est fixée sur le guide d'électrode en cuivre (2) dont la pince de serrage (3) (réglage par deux vis) assure un contact électrique suffisant, tout en permettant la dilatation de l'électrode de tungstène thorié (10) de diamètre 2 mm, sur la partie destinée au chauffage proprement dit. Ses extrémités ont un diamètre de 4 mm, ce qui leur assure une température inférieure à 600 °C, lorsque la partie centrale est proche de la fusion.

Une rondelle guide en alumine (4) coiffe l'écran thermique en stumatite (7) constitué d'un tube percé de trous latéraux, permettant le passage de thermocouples d'un diamètre extérieur de 0,5 mm ou de 1 mm. Le thermocouple θ_f (6) est en chromel-alumel avec gaine inconel, et est positionné à mi-hauteur de la pastille essayée dont il indique la température périphérique.

Un thermocouple constitué de deux fils nus dont l'un est en tungstène à 5% de rhénium et l'autre en tungstène à 26% de rhénium (11) , indique la température sur la face de l'échantillon testé (12) . Deux autres échantillons (5) assurent l'isolation thermique et une meilleure répartition de la température.

La rondelle de support en alumine (8) guide l'écran thermique et repose sur le support d'électrode (9) en cuivre.

Nous remarquons dans ce dispositif que la seule liaison rigide entre les amenées haute et basse du courant, est assurée par l'électrode de chauffage.

Les échantillons en essai ne sont soumis à aucune contrainte mécanique et le bon fonctionnement de la cellule est démontré après essai lorsque l'électrode de chauffage est demeurée rectiligne.

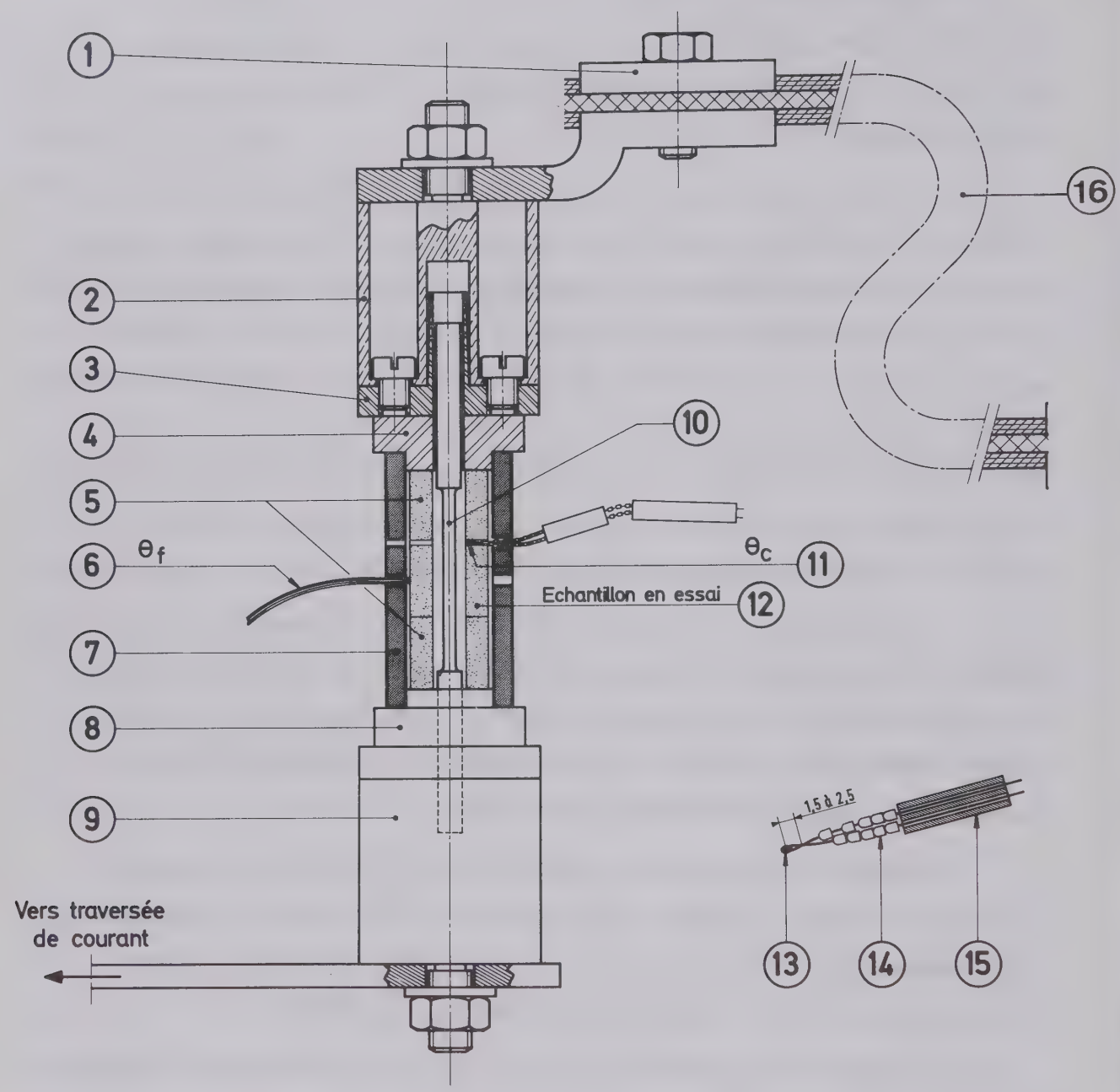


Fig.36 - DISPOSITIF DE CHAUFFAGE AXIAL A HAUTE TEMPERATURE SOUS VIDE

La tresse souple de dilatation (16) s'est avérée indispensable; un essai effectué avec en sa place, une barre de cuivre, a provoqué un décentrement complet de toute la cellule et une torsion importante de l'électrode du tungstène. Certains échantillons ont été testés seuls, c'est-à-dire sans pastilles auxiliaires ; dans ce cas, l'électrode (10) avait sa partie réduite au 1/3 de sa longueur et l'écran thermique (7) était en alumine.

Le thermocouple tungstène rhénium est constitué de deux fils : l'un est en tungstène à 5% de rhénium, l'autre en tungstène à 26% de rhénium, le brin positif étant le WRe 5%.

Pous nos essais, les fils nus de diamètre 0,3 mm ont donné satisfaction, notamment lors de la fabrication de la torsade (13) permettant d'effectuer la soudure, qui est réalisée, par immersion très brève dans un bain de mercure recouvert d'huile de vaseline, relié au pôle d'une source basse tension (15 à 20 V), l'autre pôle étant fixé à l'un des fils du thermocouple .

A chaque plongée dans le mercure, il y a production d'un arc électrique et la haute température produite localement assure la soudure d'extrémité.

Les soudures réalisées en atelier par un dispositif argon arc n'ont pas donné satisfaction, le diamètre de la soudure ainsi réalisée, étant deux fois plus important que celle obtenue par l'arc électrique au contact du mercure : de plus, le thermocouple était encore plus fragile du fait de l'absence de la torsade.

V.4 - ESSAIS AUX TEMPERATURES INFERIEURES A 2 000 °C

V.4.1 - Echantillon 10 T

a) Description de l'essai

Cet échantillon a été chauffé sans pastilles calorifuges. Deux balayages d'argon sont effectués en vide primaire, puis la montée en température a été réalisée en 2 h 30 sous un vide secondaire de 2.10^{-4} mm de Hg.

Le palier à la température de 1 650 °C $\pm$ 50 °C sur la paroi interne a duré 24 h, la périphérie de l'échantillon était à la température de 840 ° $\pm$ 50 °C.
Le retour à la température ambiante a été effectué en 1 heure.

b) Examens micrographiques après essai *

Porosité au microscope optique : Après essai, un nouveau polissage a été nécessaire, et l'examen au grossissement 400 montre l'évolution de la microstructure en fonction de la distance à la paroi chaude.

Zone "i" : Cette partie de l'échantillon est à la limite du trou central. C'est donc la zone chaude, et nous constatons figure 37 une coalescence de pores aux joints de grain, dont le diamètre varie de 0,5 µm à 8 µm, leur longueur pouvant atteindre 20 µm au niveau des joints de grain. La porosité mesurée au "quantimet 720", représente 11% de la surface de l'échantillon.

Zone "c" : Ici la surface de porosité est de 5,3% et la micrographie de la figure 37 montre que les pores ont moins coalescé, aux joints de grain, leur diamètre varie de 1 à 5 µm pour une longueur atteignant 10 µm.

Zone "e" : A 1/10 de mm du bord externe de la surface de l'échantillon, la surface de porosité est de 3,7%

Il y a encore une coalescence des pores qui peut atteindre 2 à 3 µm, mais le plus souvent, leur diamètre est légèrement inférieur au micron.

Rappelons que dans cette zone, la température était voisine de 840 °C.

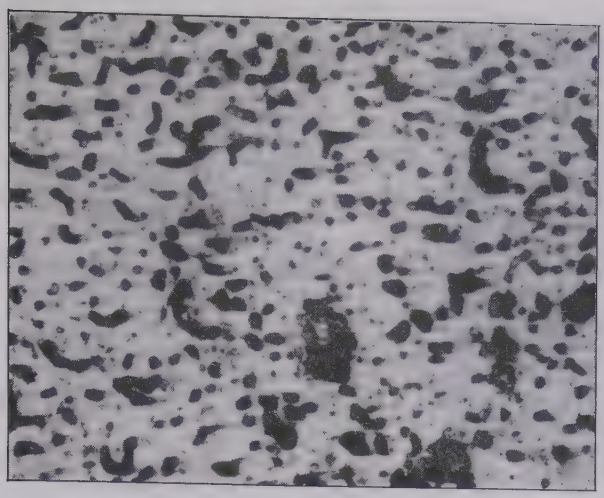
c) Examens au microscope à balayage (Fig. 38).

- Zone "i" : Près du trou central, la coalescence des pores aux joints de grains est importante et confirme l'examen au microscope optique ; les diamètres des pores atteignent la dimension de 6 000 Å dans les grains, ce qui correspond au double de la porosité intragranulaire avant chauffage.

- Zone "c" : il y a moins de coalescence des pores aux joints de grain avec une migration moindre ; dans les grains, leur diamètre est $\leqslant$ 5 000 Å.

- Zone "e" : Il y a encore coalescence des pores accompagnée d'une migration aux joints de grains, atténuée par rapport à la zone "c". La porosité intragranulaire est encore supérieure à celle existant avant chauffage ; elle atteint encore 4 000 Å contre $\leqslant$ 3 000 Å avant traitement thermique.

* Service de recherche mécanique physique chimie. (C.E.N.S.)



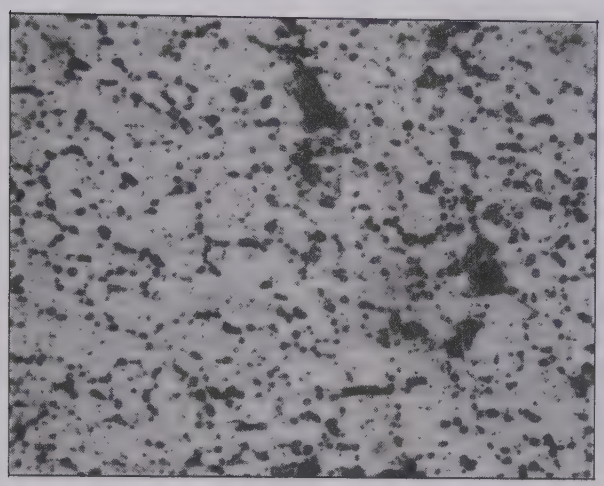
10 T " i " x 400

ZONE CHAUDE

ρ = 216 Ω cm

porosité 11 %

ϕ grains 15 µm

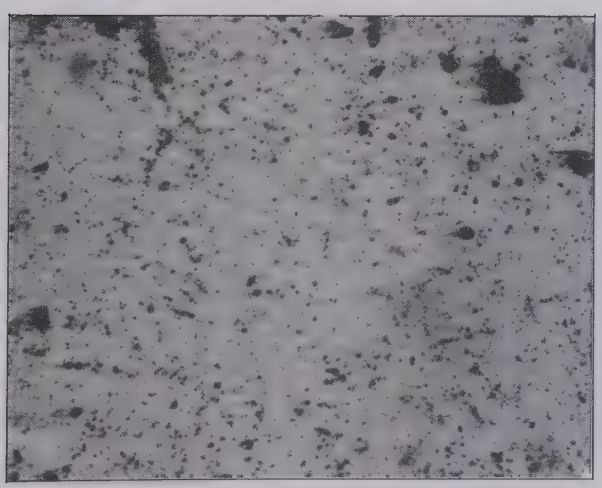


10 T "c " x 400

ρ = 243 Ω cm

porosité 5,3 %

ϕ grains 11 à 15 µm



10 T " e " x 400

ρ = 307 Ω cm

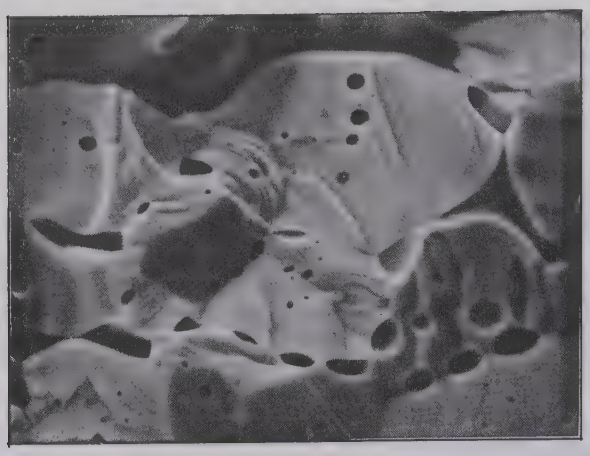
porosité 3,7 %

ϕ grains 11 µm

Echantillon 10 T chauffé 24 h (1650 °C - 840 °C)

Répartition de la porosité selon le gradient thermique

Fig. 37 -

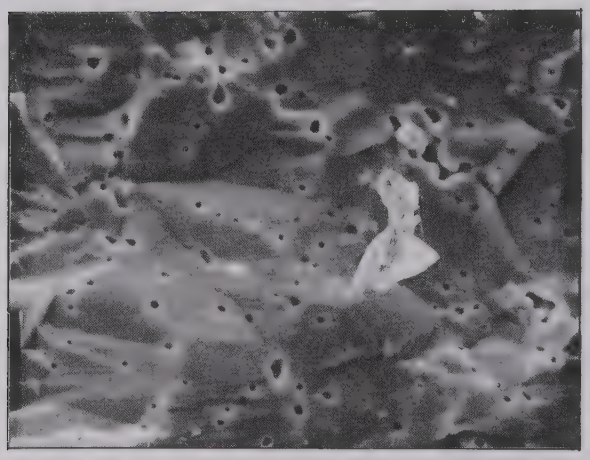


ZONE CHAUDE

porosité : 11 %

ø pores : 0,5 à 8 µm

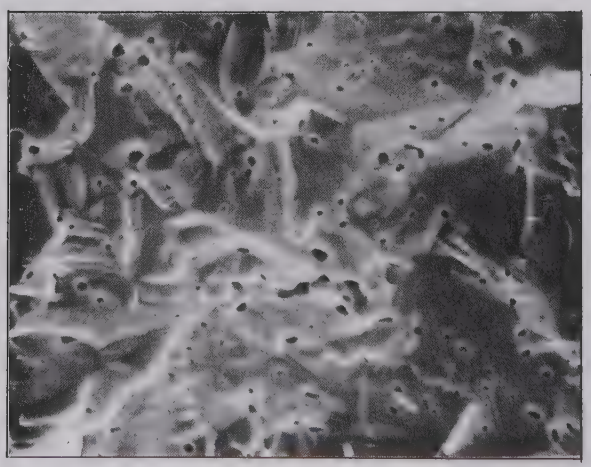
10 T " i " x 2600



porosité : 5,3 %

ø pores : 0,5 à 5 µm

10 T " c " x 2600



porosité : 3,7 %

ø pores : 0,4 à 2 µm

10 T " e " x 2600

Echantillon 10 T chauffé 24 h (1650 °C - 840 °C)

Répartition de la porosité selon le gradient thermique

Fig. 38-

d) Examen de la microstructure au microscope optique

- Zone "i" : Les microphotographies de la figure 39 montrent des grains ayant subi un grossissement équiaxe, entourés de pores qui ont migré et coalescé.

On constate une coloration de certains grains, qui correspond à une légère oxydation de surface.

- Zone "c" : La microphotographie, après attaque, montre moins de coalescence des pores aux joints de grains que celle avant attaque ; cela semble dû en partie, à la révélation des joints de grains qui se superposent à la porosité intergranulaire.

La coloration de certains grains est encore importante.
Les grains ont moins grossi qu'en zone "i".

- Zone "e" : On constate toujours une coalescence de pores aux joints de grains et une coloration moins accentuée des grains qui n'ont que faiblement grossi.

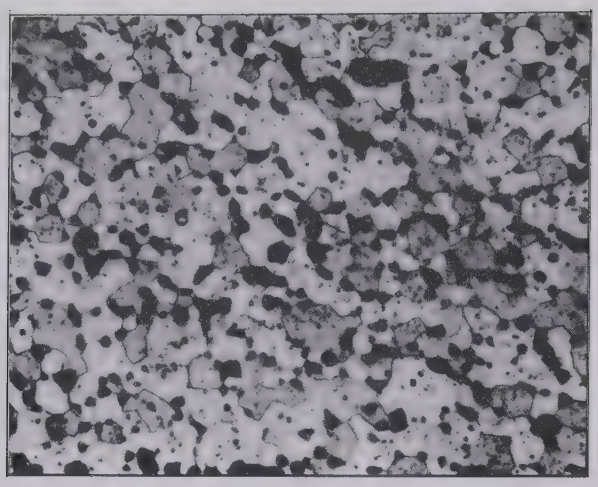
e) Résistivité mesurée après essai

Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	22	11 à 15	11
Porosité : % avant attaque	11	5,3	3,7
ρ : Ω.cm	216	243	307

Ces résultats confirment la diminution de la résistivité après ces types de chauffage, et on peut remarquer que la porosité influence moins la résistivité que la taille des grains.

En effet, pour une taille moyenne de 22 µm en "i", nous trouvons 11 à 15 µm en "c" ; or, la porosité est maximale pour le minimum de résistivité mesurée.

Il semble que malgré la décohésion des grains (Fig. 38 "i" du microscope à balayage) la résistance de contact aux joints de grain s'est améliorée.



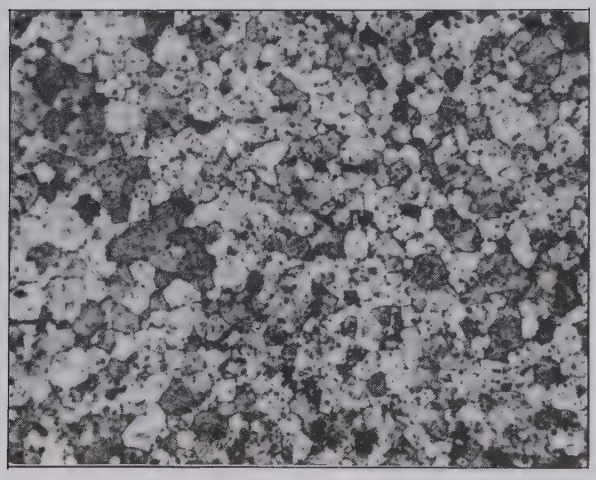
ZONE CHAUDE

ρ = 216 Ω.cm

porosité : 12,6 %

ϕ grains : 15 µm

10 T " i " x 400



ρ = 243 Ω.cm

porosité : 5,3 %

ϕ grains : 11 à 15 µm

10 T " c " x 400

ρ = 307 Ω.cm

porosité : 4,5 %

ϕ grains : 11 µm

10 T " e " x 400

Echantillon 10 T chauffé 24 h (1650 °C - 840 °C)

Microstructure et résistivité selon le gradient thermique

Fig. 39_

f) Profil de résistivité

Le long d'un rayon passant par les repères "i" - "c" - "é", les mesures de résistivité ont été effectuées tous les 10/100 de mm et les points obtenus nous permettent de tracer la courbe de la résistivité en fonction de la distance à la paroi chaude.

Nous obtenons donc Fig. 40, un profil de la résistivité tracé selon le sens du gradient thermique ; pour cet échantillon nous remarquons la régularité de la courbe et une augmentation de ρ qui ne dépasse pas 25% entre les parois interne et externe de l'échantillon.

V.4.2 - Echantillon 3 T

a) Description de l'essai : l'échantillon a été chauffé seul et 3 cycles ont été effectués qui se décomposent ainsi :

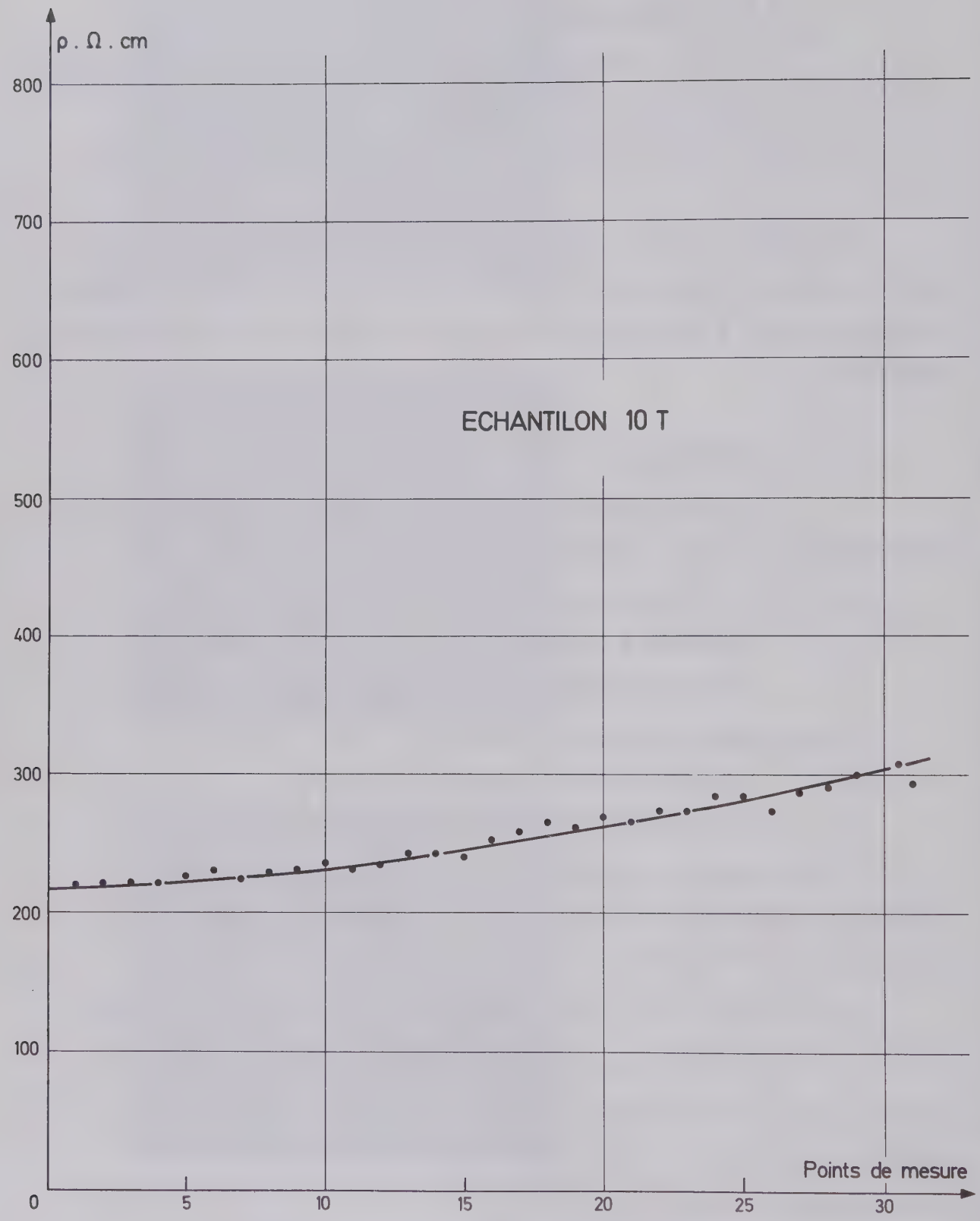
1er cycle : montée en température - durée : 2 h 30
palier de 2 h à 1 600 °C $\pm$ 50 °C
retour à la température ambiante : 1 h.

2ème et 3ème cycle : montée en température - durée : 2 h 40 à 3 h
palier de 5 h à la température de 1 600 °C
retour à la température ambiante : 1 h

La durée totale de l'essai a donc été de 12 heures avec une température moyenne de la paroi interne de 1600 °C $\pm$ 50 °C ; celle de la périphérie de la pastille était de 850 °C $\pm$ 50 °C.

Deux balayages d'argon étaient effectués avant mise sous vide secondaire.

b) Examen micrographique : L'examen de la microstructure au microscope optique n'apporte pas d'information nouvelle par rapport à l'essai précédent, la coalescence de pores aux joints de grain est moins importante ainsi que le grossissement des grains. Il est à noter que cet échantillon avait, avant essai, des grains de 15 μm et une porosité plus faible que la pastille 10 T.



Résistivité en fonction de la distance au centre .

Fig. 40

c) Résistivité mesurée après essai :

Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	22	15 à 22	15
Porosité : %	8	5	2,4
ρ : Ω.cm	197	256	345

Ces résultats traduisent également des valeurs de ρ orientées dans le sens de la variation de la dimension des grains . Un profil de résistivité relevé de manière analogue à l'échantillon précédent, conduit au tracé de la courbe Fig. 41, dont la pente ne présente pas la régularité que nous avons rencontrée sur l'échantillon 10 T.

V.4.3 - Echantillon T 6,7

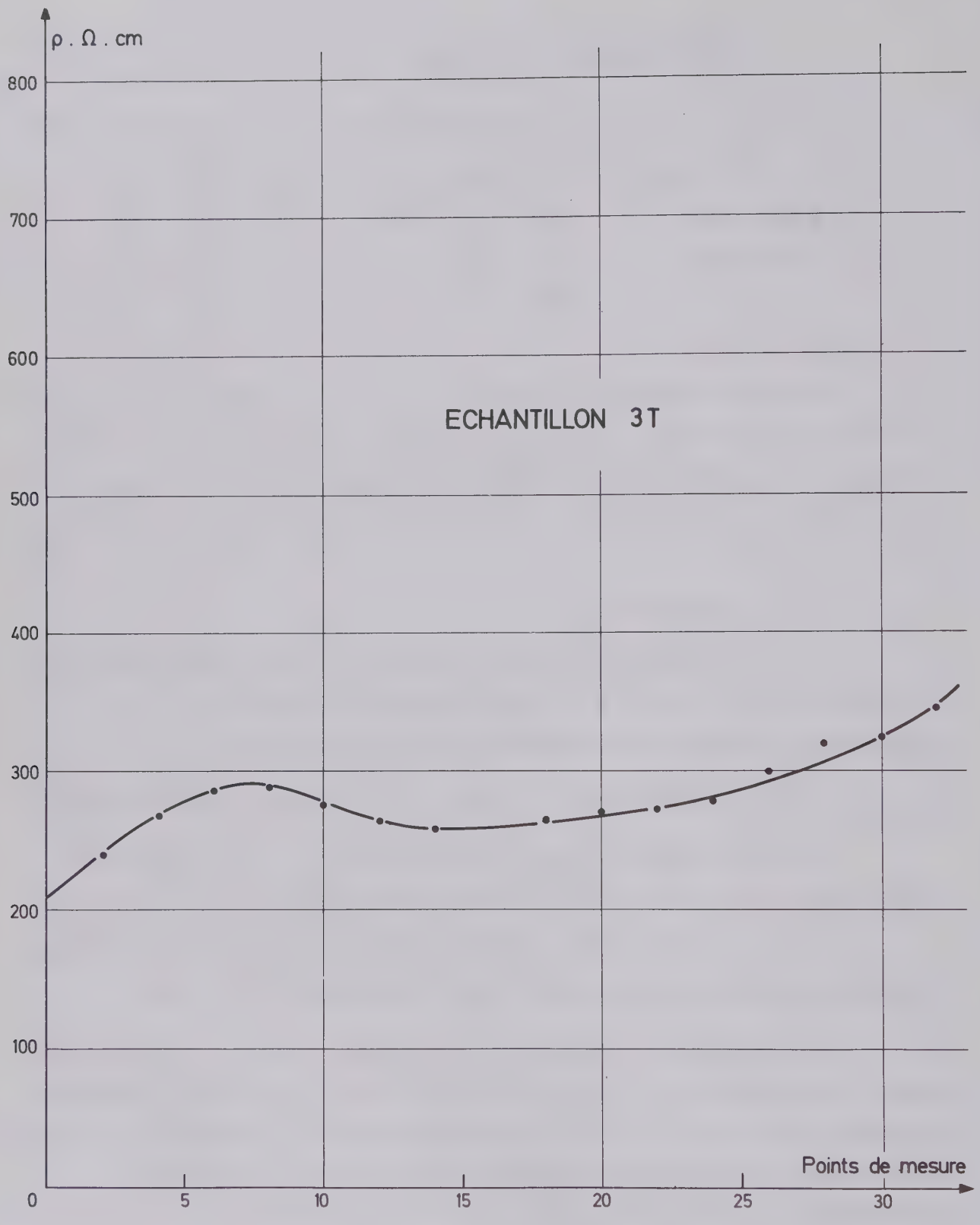
a) Description de l'essai : L'échantillon à traiter est placé entre deux autres, de manière à obtenir une meilleure répartition de la température, ce qui correspond à la disposition de la cellule haute température (Fig. 36).

Un balayage d'argon sous vide primaire a été effectué de la manière suivante :

Admission d'argon puis pompage jusqu'au vide de 10^{-2} mm de Hg, nouvelle entrée d'argon, puis, après pompage, passage en vide secondaire de 8.10^{-5} mm de Hg.

La montée en température a été effectuée jusqu'à 800 °C sur la paroi chaude pendant une durée de 45 minutes, puis l'échantillon est resté 24 h à ce palier.

La fin de la montée en température, qui a atteint 1 900 °C ± 50 °C sur la paroi chaude, a été effectuée en 7 heures, de manière à contrôler le comportement du vide secondaire, ce qui permet d'éviter des vaporisations sous vide ou de détériorer l'électrode de chauffage par une augmentation trop rapide de l'intensité. La température périphérique θ_f était de 900 °C ± 50 °C. Le palier à la température maximum a été de 396 heures.



Résistivité en fonction de la distance au centre

Fig. 41

b) Examen micrographique : Le microscope optique fait apparaître un dépôt de tungstène sur les 3/4 de la paroi interne de la face chaude de l'échantillon.

Le réactif d'attaque du tungstène étant de formule voisine à celui de UO_2, on constate que ce dépôt est formé par des grains basaltiques, (Fig. 42) tandis que la zone voisine constituée de UO_2 ne comporte que des grains équiaxes de grand diamètre (43 à 62 µm). Seuls quelques grains ont un aspect basaltique, Fig. 43 - "i", sur la partie de paroi où le tungstène ne s'est pas condensé. De ce fait, le tungstène a constitué un écran thermique qui a empêché la formation des grains basaltiques sur le dioxyde d'uranium.

c) Résistivité mesurée après essai :

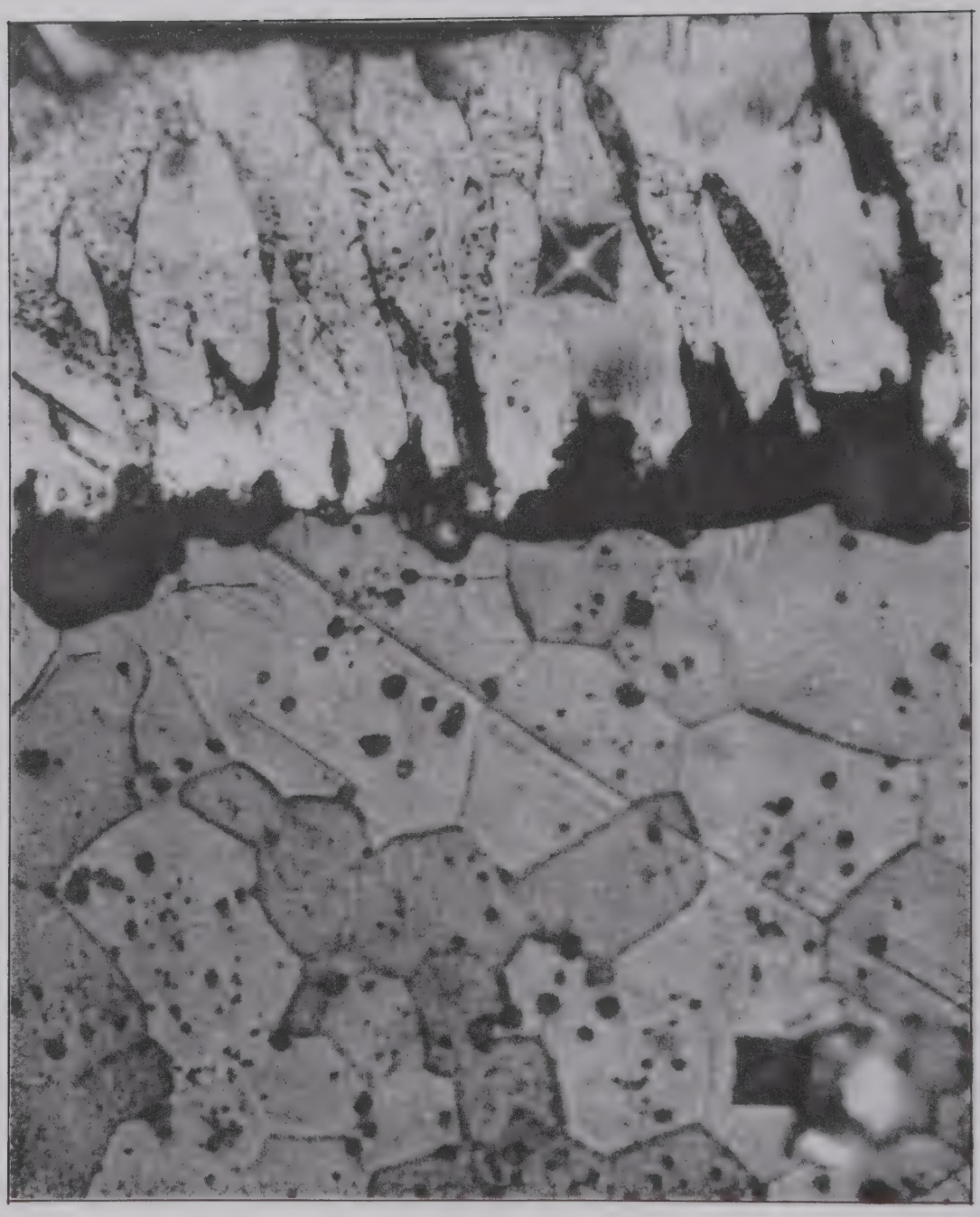
Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	43 à 62	22	15
Porosité · %	6	9,5	3,8
ρ : Ω.cm	148	430	614

Les résultats ci-dessus montrent un gradient important de la surface des grains selon le sens de la répartition de température. Les valeurs de ρ sont bien orientées en raison inverse du diamètre des grains, et le profil de résistivité figure 44 de cet échantillon se distingue des deux précédents par une pente plus raide et moins régulière.

V.5 - ESSAIS AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A 2 000 °C

V.5.1 - Essai 2 NT

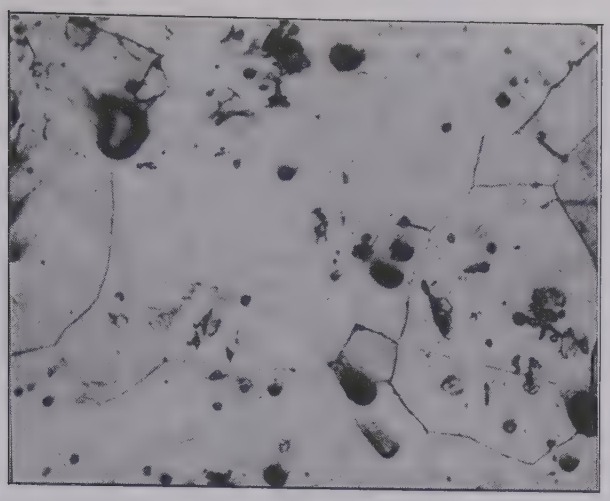
a) Description de l'essai : la pastille en essai est placée entre deux autres comme sur la Figure 36; après deux balayages d'argon et mise sous vide secondaire ; la montée à la température maximale a été effectuée en 6 h 30. L'essai a duré 3 heures : dont 2 h à 2 000 °C, puis 1 h à 2 500 °C ± 100 °C, sous un vide de 8.10^{-5} mm de Hg ; la température de la zone périphérique θ_f étant de 1 080 °C ± 50 °C.



x 400
rapport 2/1

T 6,7

Fig. 42-



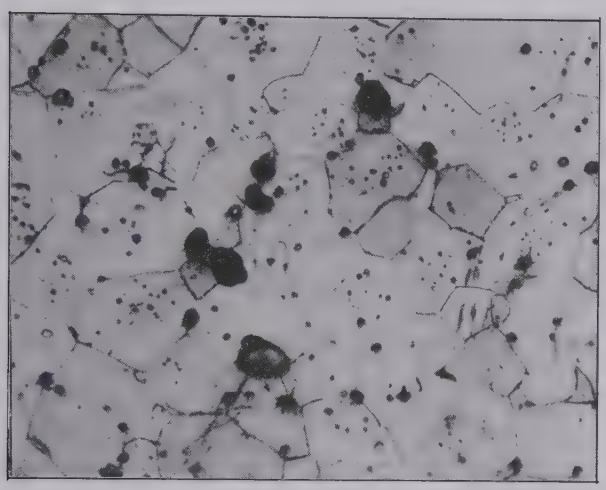
T 6,7 " i " x 400

ZONE CHAUDE

ρ = 148 Ω . cm

porosité = 6 %

ϕ grains = 43 à 62 µm

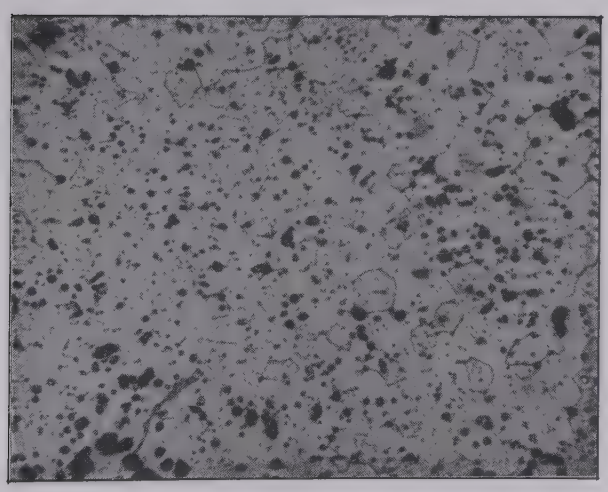


T 6,7 " c " x 400

ρ = 430 Ω . cm

porosité = 9,5 %

ϕ grains = 22 µm



T 6,7 " e " x 400

ρ = 614 Ω . cm

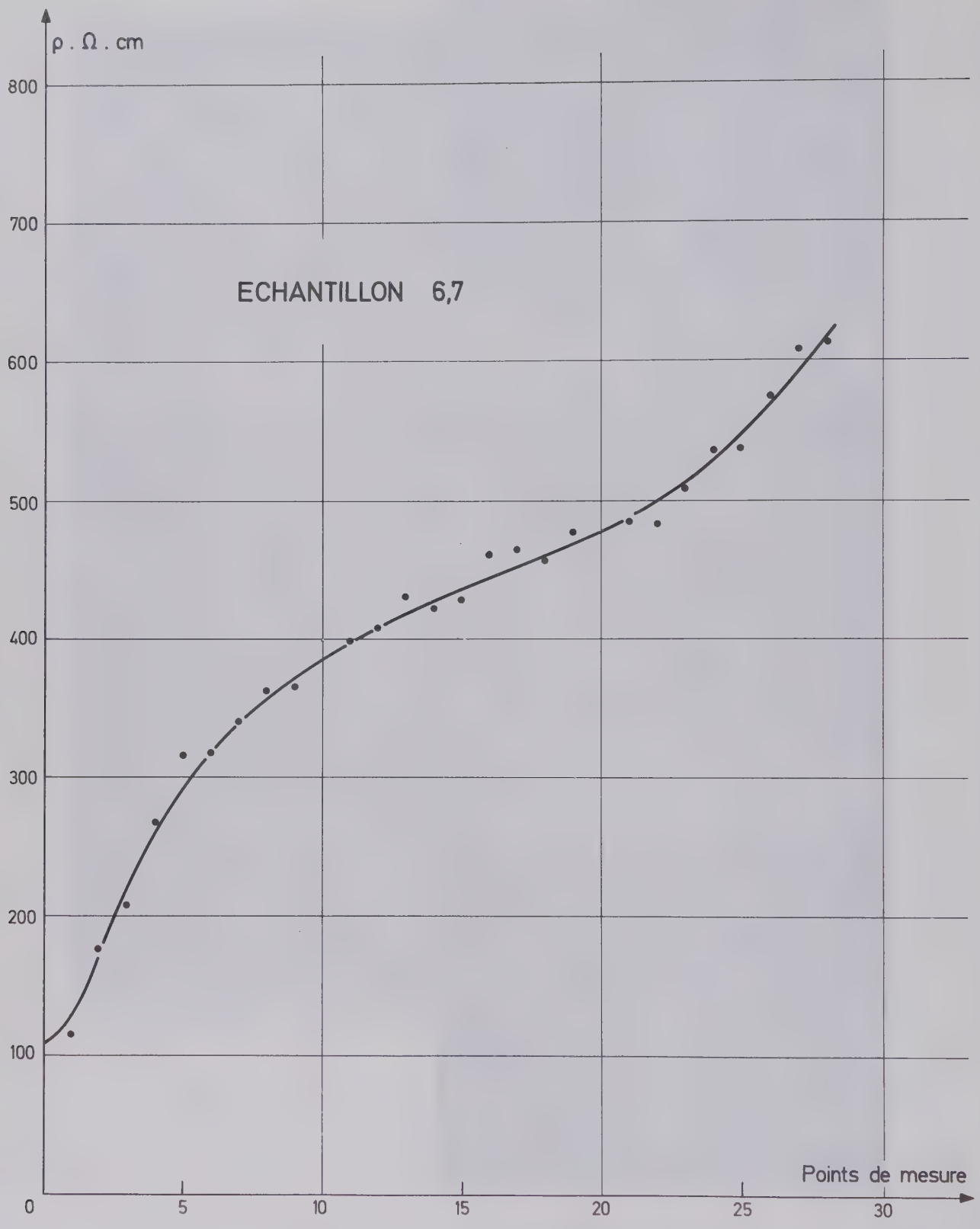
porosité = 3,8 %

ϕ grains = 15 µm

Echantillon T 6,7 chauffé 396 h (1900 °C - 900°C)

Microstructure et résistivité en fonction du gradient thermique

Fig. 43 -



Résistivité en fonction de la distance au centre

Fig. 44

Pour cette valeur de la température, les f.e.m relevées sur les thermocouples WRe 5% - WRe 26% ne sont pas indiquées sur les tables[26] et nous avons dû tenir compte de la répartition de la température sur ces types d'échantillons, ainsi que des résultats de J.R. Mac EWAN[22] concernant le grossissement des grains. (Fig. 65 - Additif A_1)

Après essai, la face en contact avec le thermocouple présentait des traces de tungstène près du trou central ainsi qu'à l'emplacement du thermocouple Fig. 45 a.

b) Examen micrographique au microscope optique

- Zone "i" : Les figures 45 b et 46 a et b montrent une couronne concentrique au trou central, limitée vers l'intérieur de l'échantillon par une coalescence des pores, située à la limite des grains basaltiques. La figure 46 a, avant attaque, montre les pores, qui apparaissent figure 46 b comme une limite entre deux microstructures différentes ; en effet, à côté du trou central, il n'y a plus de macroporosités, alors qu'elles demeurent en aval de la zone basaltique et se trouvent réparties de façon aléatoire.

La figure 46 b précise la limite entre les grains basaltiques et ceux à grossissement équiaxe, ce que détaille la figure 46 c.

- Zones "c" et "e" : Ces deux zones ont des grains grossis sans coalescence importante de pores aux joints de grains (Fig. 47).

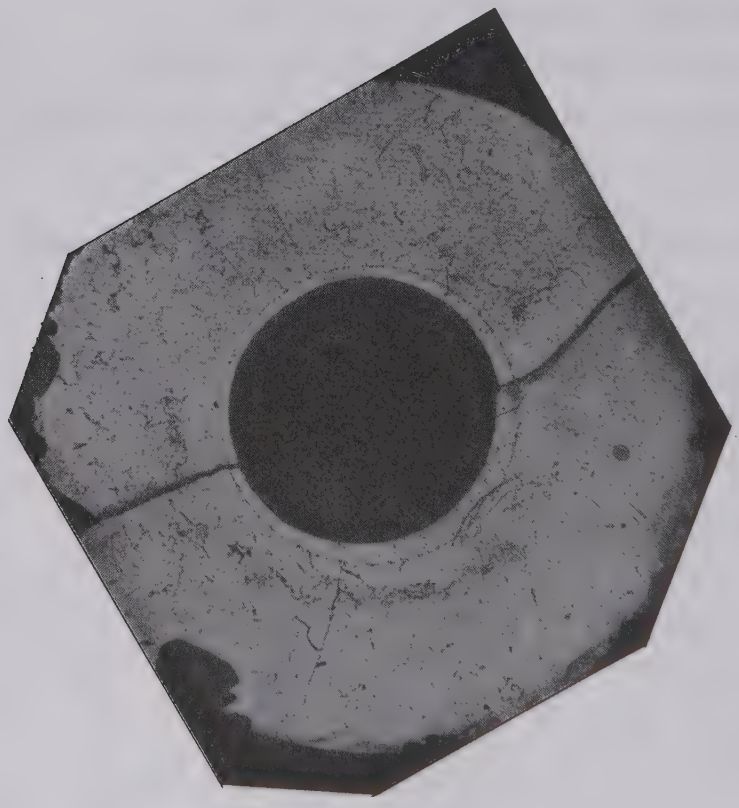
c) Résistivité mesurée après essai

Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	100 à 250	31	22
Porosité : %	4,7	2,8	3
ρ : Ω.cm	177	203	241

x 6

a

2 NT avant polissage

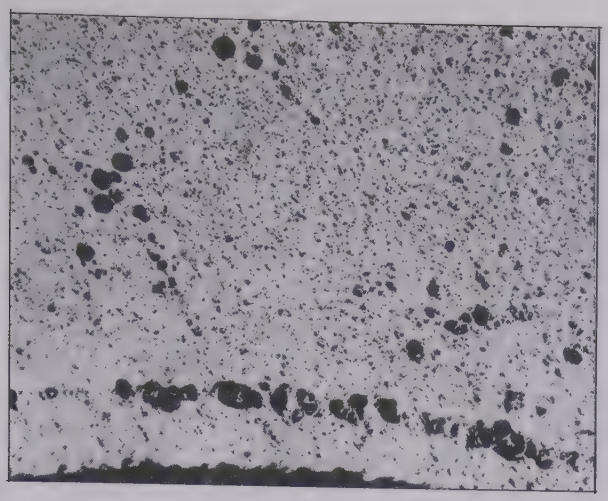


x 8

b

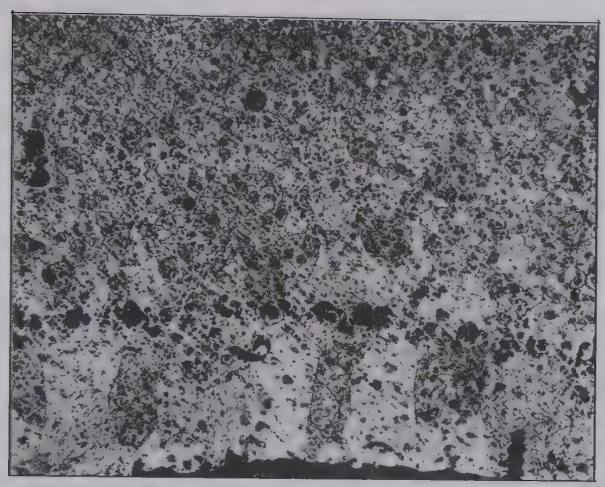
2 NT après polissage

Fig. 45



2 NT avant attaque

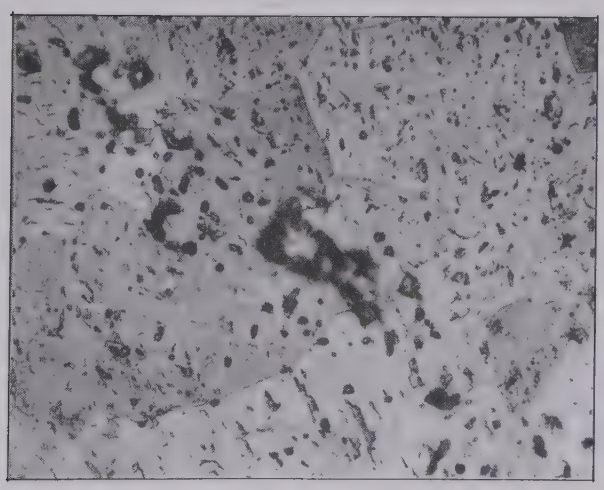
a x 71



2 NT après attaque

ρ 177 Ω.cm

b x 71



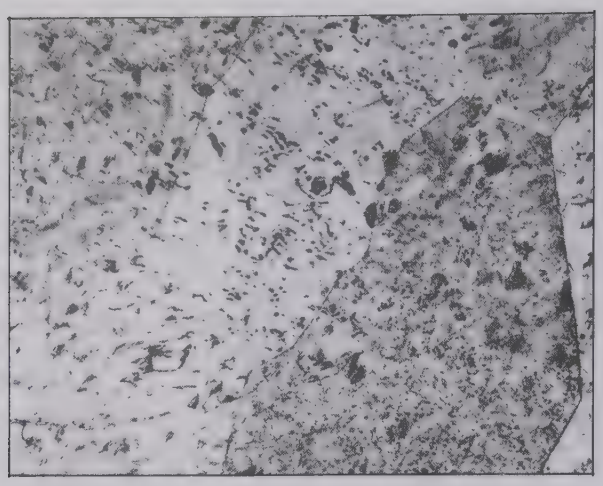
2 NT limite grains basaltiques

c x 400

Echantillon 2 NT chauffé 3 h (2500 °C - 1080 °C)

Microstructure de la zone chaude

Fig.46-



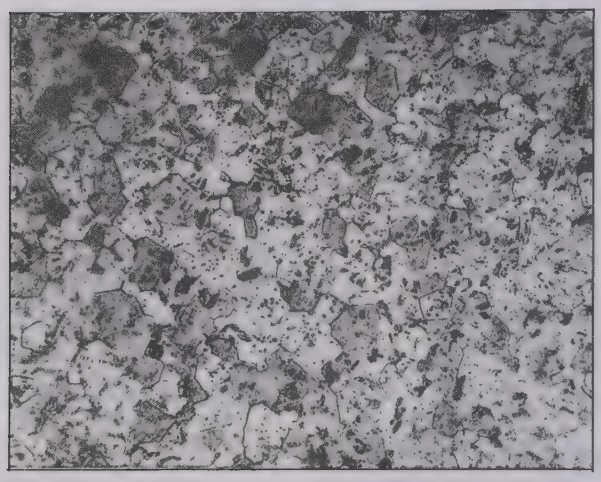
2NT " i " x 400

ZONE CHAUDE

ρ = 177 Ω . cm

porosité = 4,7 %

ϕ grains = 100 à 250 µm

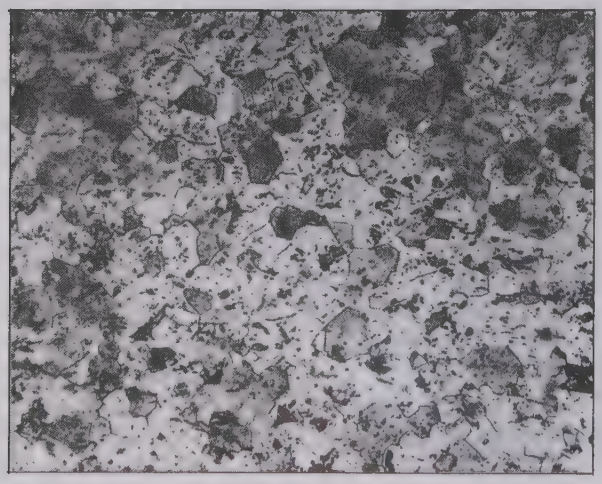


2NT " c " x 400

ρ = 202, 6 Ω . cm

porosité = 2,8 %

ϕ grains = 31 µm



2NT " e " x 400

ρ = 241 Ω . cm

porosité = 3 %

ϕ grains = 22 µm

Echantillon 2 NT chauffé 3 h (2500 °C - 1080 °C)

Microstructure et résistivité en fonction du gradient thermique

Fig. 47 -

Cet échantillon a été traité à très haute température et en plus des changements importants que nous venons de voir concernant la microstructure, la surface où était effectuée les mesures de ρ sur laquelle ont été prises les microphotographies du paragraphe précédent (Fig. 46 et 47) donne lieu à deux types de profil de résistivité.

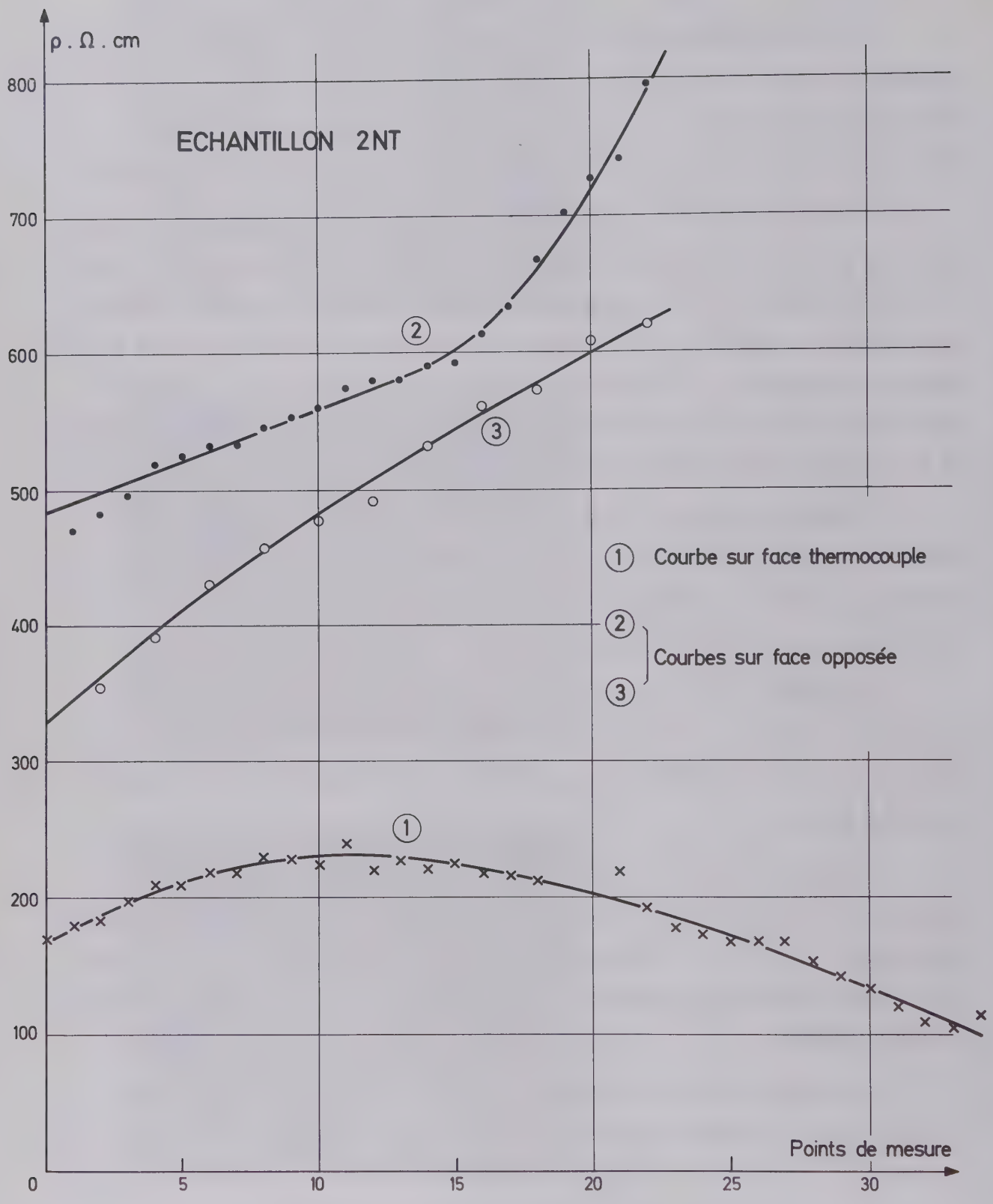
La figure 48 montre les profils (2) et (3) (face opposée) qui ont une allure semblable à celle que nous avions obtenu sur les échantillons précédents 10 T - 3 T et T 6,7 ; mais le profil (1) (face thermocouple) a une allure anormale si l'on se réfère aux résultats des zones "i" - "c" - "e" ; nous remarquons en effet une valeur de ρ plus faible sur la périphérie qu'au centre ; nous avons été amené de ce fait à reprendre les mesures sur cette face de l'échantillon et à effectuer 2 nouveaux polissages pour éliminer un éventuel défaut de surface dû à une oxydation ou à une contamination accidentelle.

Malgré ces contrôles, les résultats ont toujours confirmé le premier profil obtenu ; nous avons délimité sur la surface concernée, la zone ou les profils étaient du type de ceux obtenus avec les échantillons précédents, et la portion de la face correspondant aux profils du type (1) (Fig. 48).

Un examen visuel au microscope optique n'a pas montré de différences notables dans la microstructure ; nous avons effectué des macrophotographies pour mettre en évidence les modifications apportées à la structure de l'échantillon après le traitement thermique.

La Fig. 49 montre la face de l'échantillon dont le profil de résistivité anormal est sur le côté gauche de la macrophotographie, avec indication sur 3 diamètres des 6 zones "i" - "c" - "e" correspondantes. Les points ● correspondent à des mesures de ρ après une deuxième polissage, et ceux repérés ▲ aux résultats obtenus, après un troisième polissage.

Un examen à un grossissement plus important des deux secteurs à comparer, ne nous apporte pas d'éléments nouveaux (Fig. 50 et 51).



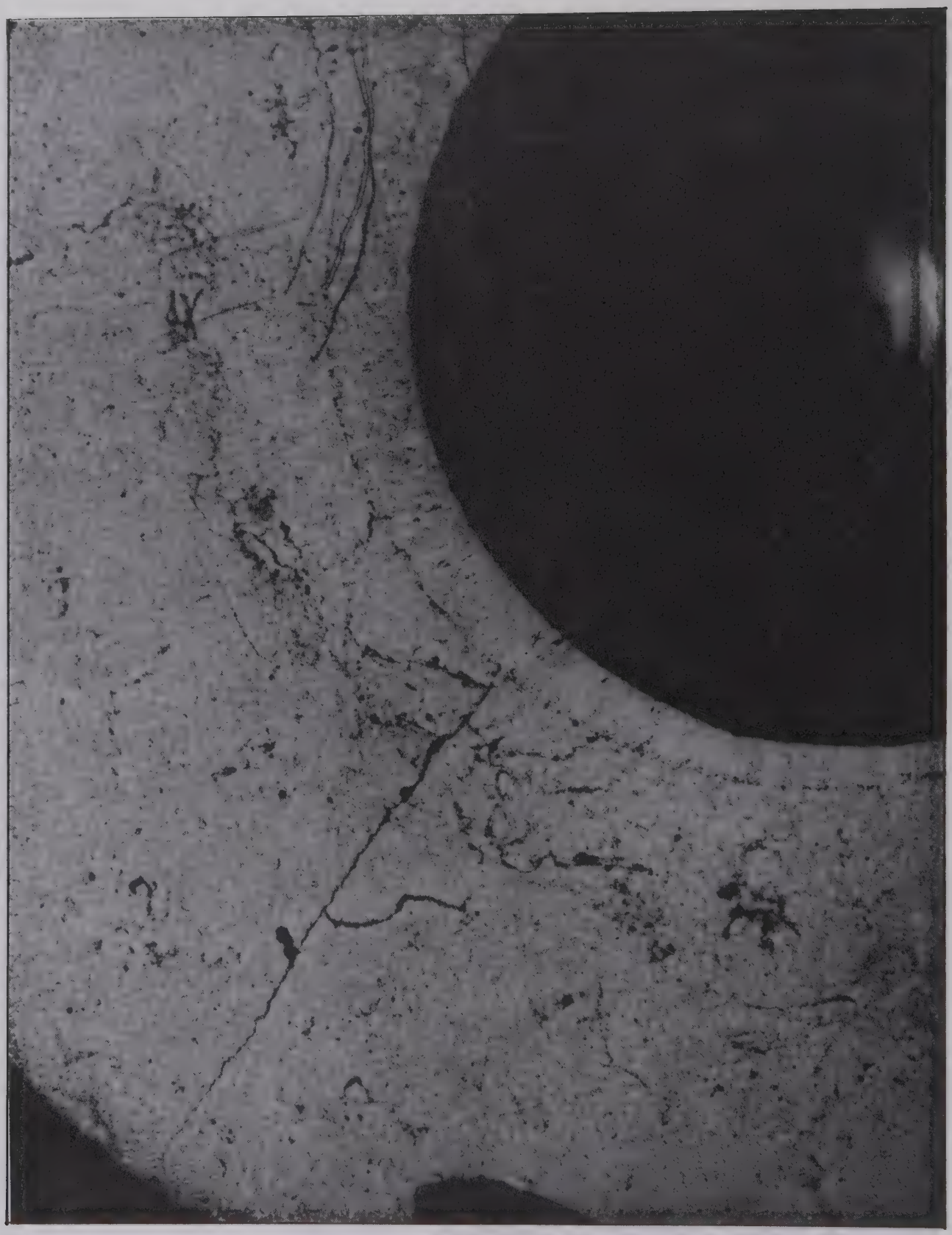
Résistivité en fonction de la distance au centre

Fig. 48

2NT

x 13

Fig 49



x 33

Côté normal

Fig. 50 -

x 33

Côté anormal

Fig. 51

Nous avons signalé [27] qu'au delà d'un diamètre moyen de grain supérieur à 25 µm, la variation de la résistivité, après ces types de traitement thermique, n'était plus aussi importante : c'est la raison pour laquelle les différences de dimension concernant les grains basaltiques situés sur le bord interne, ne peut être retenue pour justifier l'anomalie observée.
Les résultats concernant la moyenne des 6 zones "i" - "c" - "e" de la figure 49, sont notés avec ceux de la face opposée ; ils conduisent à des profils comparables à ceux des échantillons précédents.

Côté mesuré	Zone "i"		Zone "c"		Zone "e"	
	Ø grain	ρ	Ø grain	ρ	Ø grain	ρ
Face (Fig. 45 b)	100 à 250 µm	177Ω.cm	31 µm	203Ω.cm	22 µm	241 Ω.cm
Face fondue (Fig. 45 a)	>126 µm (généralement équiaxes)	340Ω.cm	31 µm	500Ω.cm	22 à 31µm	600Ω.cm

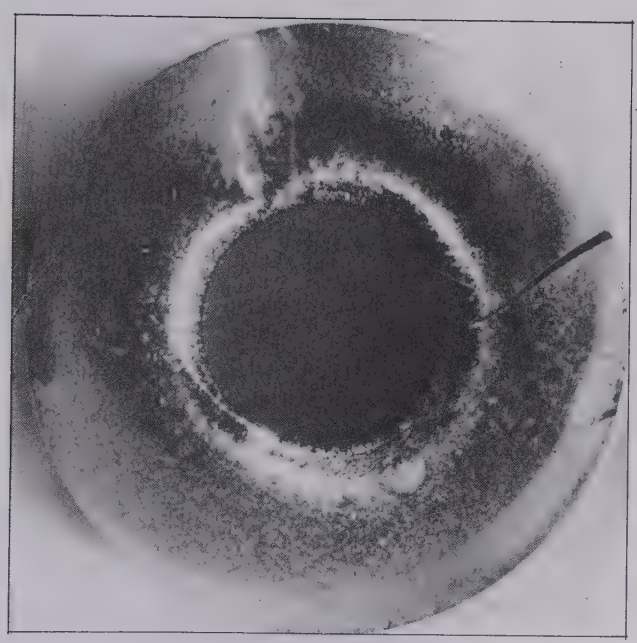
V.5.2 - Echantillon 2 NT-X (1X)

Cette pastille constituait l'isolant thermique de la partie supérieure de l'échantillon 2 NT dont les conditions d'essai ont été décrites au paragraphe précédent (V.5.1.a).

La face en contact avec la face non fondue présentait également des traces de métallisation de tungstène provenant de l'électrode de chauffage et un creux provoqué par le thermocouple placé entre les deux faces des deux pastilles (Fig. 52 a) ; la face en contact de l'échantillon 2 NT (Fig. 52 b) porte également la trace du thermocouple.

a x 6

Face chaude 2 NT



x 6

b

Face côté non fondu 2NT

Fig. 52

a) Microstructure après essai

La zone "i" comporte des grains basaltiques de grande dimension atteignant 250 µm de longueur, à la limite desquels on observe une nette coalescence de pores aux joints de grain (Fig. 53 "i"). La surface de porosité est de 7% pour un champ moyen analogue à celui de la figure ; elle n'est plus que de 2,7% à une distance supérieure à 500 µm du bord interne de la pastille.

Les zones "c" et "e" ont une microstructure analogue à celle constatée sur l'échantillon 2NT avec une surface de porosité de 2,5 à 3% (Fig. 53 "c" et "e") et un grossissement de grain équiaxe.

b) Résistivité après essai

Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	100 à 250	25	22
ρ : Ω.cm	150	310	600
Porosité : %	2,7 à 7	2,5	3

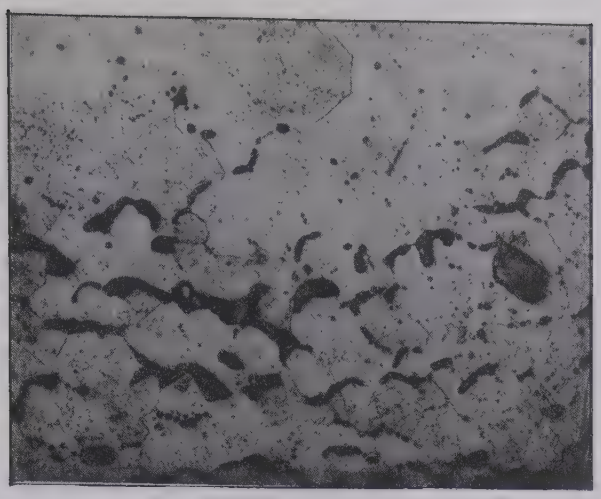
Les résultats obtenus sont similaires à ceux relevés sur la pastille 2 NT et le profil de résistivité (Fig. 54) est semblable à ceux relevés sur les autres échantillons .

Nous remarquons la faible valeur de la surface de porosité qui est encore plus faible que sur la pastille 2 NT ; par contre, la résistivité y est plus élevée et rejoint les valeurs obtenues pour l'échantillon T 6,7.

V.5.3 - Echantillon S_1

Dans le but d'étudier la répartition de température, nous avons utilisé une pastille percée de deux trous dont les axes sont à 1,2 et 2,2 mm du trou central, leur diamètre étant de 1 mm.

La géométrie de cet échantillon est la même que ceux des essais précédents.



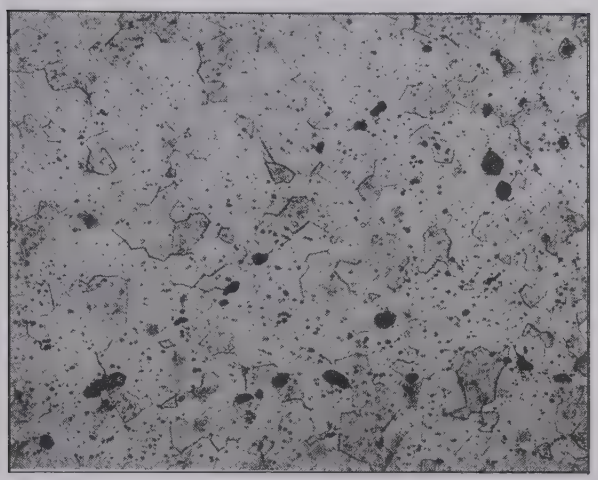
ZONE CHAUDE

ρ = 150 Ω . cm

porosité = 2,7 %

ϕ grains = 100 à 250 µm

1 X " i " x 400

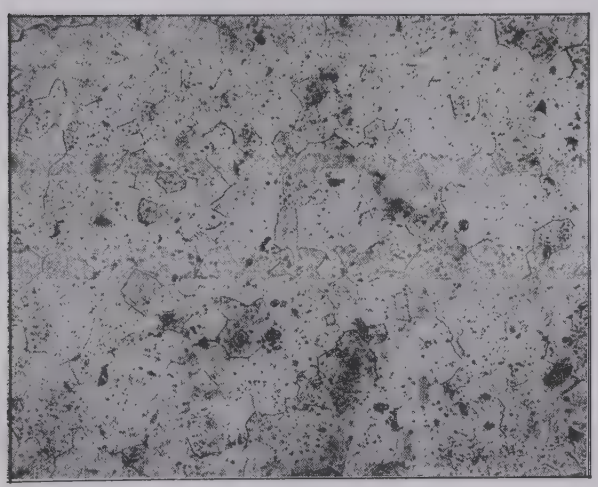


ρ = 310 Ω . cm

porosité = 2,5 %

ϕ grains = 25 µm

1 X " c " x 400



ρ = 600 Ω . cm

porosité = 3 %

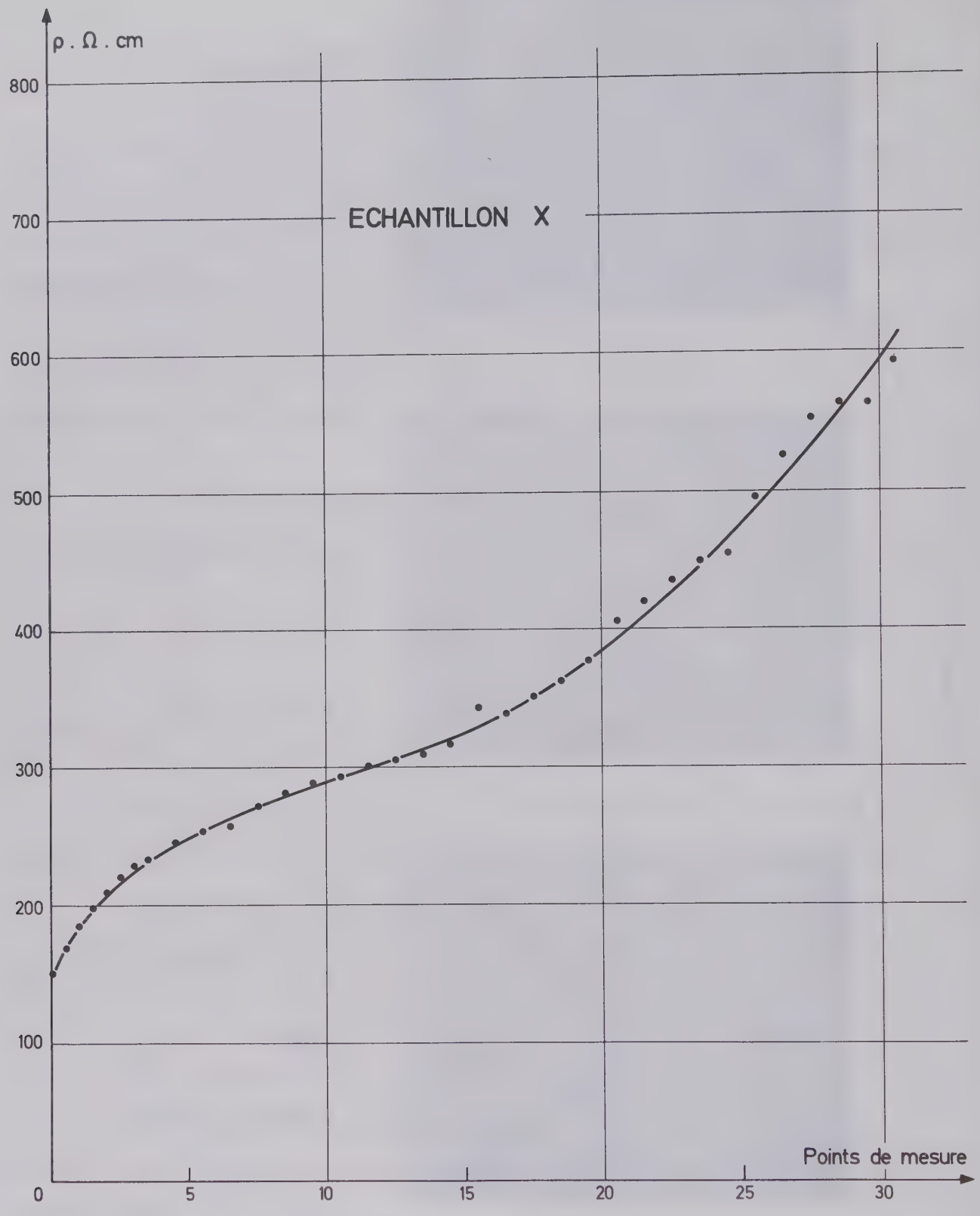
ϕ grains = 15 à 22 µm

1 X " e " x 400

Echantillon 1X chauffé 3 h (2500 °C - 1080 °C)

Microstructure et résistivité en fonction du gradient thermique

Fig. 53



Résistivité en fonction de la distance au centre

Fig. 54

La résistivité mesurée avant essai sur les deux faces ne présente pas les différences habituelles.

	Face 1			Face 2		
	"i"	"c"	"e"	"i"	"c"	"e"
ρ : Ω .cm	2920	2720	3380	3760	2849	2782

L'essai de température a consisté en une montée à 1 800 °C en 5 heures, puis en 15 minutes l'échantillon a été porté au niveau du thermocouple situé à 2,2 mm du bord interne* , à la température de fusion de UO_2 et du tungstène constituant le thermocouple, l'électrode de tungstène s'étant elle-même évaporée à raison de 30% de son volume. Le vide dans l'enceinte était inférieur à 10^{-5} mm de Hg.

Les mesures effectuées après polissage et enrobage ont donné les résultats suivants :

Zone	"i"	"c"	"e"
Ø grain : µm	62 à 83	22 à 31	22
ρ : Ω.cm	89,7	165	197
Porosité : %	5	3,8	3,3

Nous observons que les valeurs de ρ sont les plus faibles relevées sur tous les échantillons mesurés ; les sondages effectués sur d'autres zones radiales conduisent à des valeurs analogues.

La microstructure très particulière de cet échantillon après essai est montrée à l'additif A_2, concernant les essais complémentaires.

Le tableau 8 récapitule tous les essais de chauffage relatifs à ce chapitre.

* Par suite du décentrement accidentel du barreau de chauffage en tungstène.

TABLEAU 8

ECHANTILLON	T max. °C	T_f °C	DUREE heures	RESISTIVITE METHODE DES 4 POINTES Ω.cm					
				avant essai			après essai		
				"i"	"c"	"e"	"i"	"c"	"e"
3 T	1 600	850	12	2 480	2 220	2 970	197	256	345
10 T	1 650	840	24	32 400	31 400	32 200	216	243	307
T 6,7	1 900	900	396	14 500	12 900	13 700	148	430	614
3 B	1 900	900	396	24 500	22 400	21 400	360	560	940
2 NT	≥2 500	1080	3	3 600	3 400	4 300	177	203	241
1 X	≥2 500	1080	3	non mesurée			150	310	600
S_1	≥2 800 localement	1220	1/4	3 340 (moy. 2 faces)	2 784	3 080	89,7	165	197

a)

ECHANTILLON	DIAMETRE DES GRAINS Avant Essai µm	MICROSTRUCTURE APRES ESSAI					
		Diamètre moyen des grains : µm			Surface de porosité : %		
		"i"	"c"	"e"	"i"	"c"	"e"
3 T	11 à 15	22	15 à 22	15			
10 T	8 à 11	22	11 à 15	11	12,6	5,3	4,5
T 6,7		43 à 62	22	15	6	5,2	3,8
3 B		25 à 62	15	11	13,7	15	13,5
2 NT	15	100 à 250	31	22	8,5	6,2	6,8
1 X		100 à 250	25	15 à 22	7	2,5	3
S_1		62 à 83	22 à 31	22	5,2	3,8	3,3

b)

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

VI.1 - SURFACE DE POROSITE

VI.1.1 - Porosité avant essai : La densité apparente de nos échantillons est de 95,5 à 98,1% de la densité théorique (10,96).

Les mesures effectuées sur des faces polies au moyen du Quantimet 720, ont donné lieu à des surfaces de porosité comprises entre 4 et 25%.

La résistivité peut être comparée à la porosité apparente en surface, les deux mesures étant effectuées sur la même face dans les zones "i"-"c"-"e". L'histogramme figure 56 ne met pas en évidence une corrélation certaine entre les surfaces de porosité et les valeurs de ρ mesurées sur le même échantillon, notamment, la pastille 1/11 possède une importante porosité (12%) pour une faible résistance puisqu'elle est voisine de 2 000 Ω .cm.

Par contre, l'échantillon 6/11 a une surface de porosité d'environ 8% pour une résistivité de l'ordre de 20 000 Ω .cm.

Nous rappelons que la densité de ces pastilles était la suivante : 96,2% pour 6/11 et 97,4% pour 1/11. Chapitre 5, Tableau 7).

On remarque donc un désaccord entre la porosité de surface et la densité apparente qui représente la porosité totale de l'échantillon.

Pourtant, J.R. JOHNSON et H.G. SOWMANN [25] avaient constaté que la porosité ouverte ou fermée diminue lorsque la densité augmente. Nos mesures ont été contrôlées pour les valeurs extrêmes par deux méthodes très différentes (volume géométrique et méthode du flacon), le recoupement entre elles a été de 0,4 à 0,7 %.

VI.1.2 - Porosité après essai : Les résultats après les essais du chapitre 5 indiquent bien une diminution de la surface occupée par la porosité, ainsi que l'ont constaté J.R. Mac EWAN et d'autres auteurs [22, 28] ; cependant, la porosité moyenne relevée sur l'échantillon 3B demeure très élevée (Fig. 55 et 57) malgré un important grossissement des grains, fait non signalé par J.R. Mac EWAN, qui conditionne l'accroissement du diamètre des grains à une réduction de 6 à 3% du volume de la porosité ; il semblerait que ses observations proviennent de la microstructure initiale des échantillons en sa possession ; en effet, les auteurs cités en références [29, 30, 31] et lui-même avaient des pastilles de petit diamètre de grain (4,7 µm) avec des pores de grande dimension, de forme irrégulière, localisés aux joints de grain et "interconnectés".

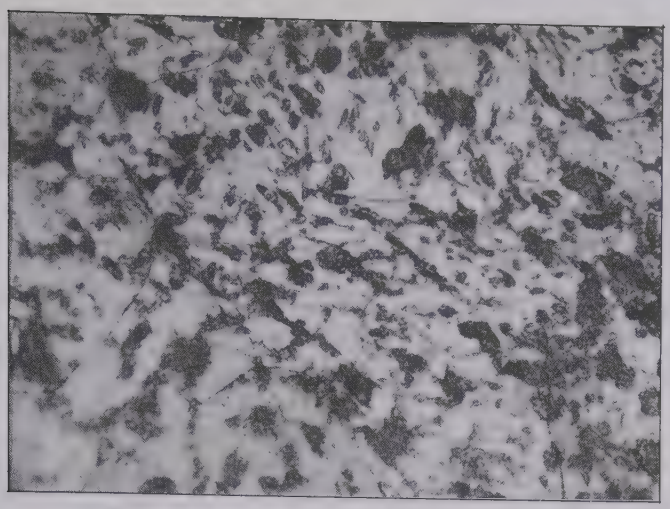
Cette microstructure est fonction du mode de frittage et des poudres utilisées lors de la compression préparatoire.

Dans notre cas, les diamètres de grain avant essais étaient répartis entre 8 et 15 µm et la porosité n'était pas intergranulaire alors que l'essai de l'échantillon 10 T (Fig. 39), en particulier, conduit à un net grossissement du diamètre des grains avec regroupement très marqué des pores aux joints de grain. Ceci n'exclut pas le fait d'une diminution générale de la porosité de cet échantillon, mais il n'apparaît pas que le pourcentage de porosité conditionne, sur nos pastilles, l'accroissement du diamètre des grains.

Les micrographies des essais à haute température ont montré que dans le cas d'un grossissement uniquement équiaxe des grains, il apparait une forte coalescence des pores aux joints de grain : échantillon 10 T - Figure 39. Ce phénomène se traduit à l'examen au microscope à balayage par une décohésion des grains (Fig. 38).

Si l'on augmente la température de chauffage, il se forme des grains basaltiques qui ne possèdent plus qu'une porosité fine, tandis que la coalescence des pores se produit à leur limite, sur les grains grossis (Fig. 53 et 58 "i").

Pour des températures voisines de 2 500 °C, les grains basaltiques formés ne possèdent plus de pores, leurs frontières étant finement délimitées. (Fig. 68 a)

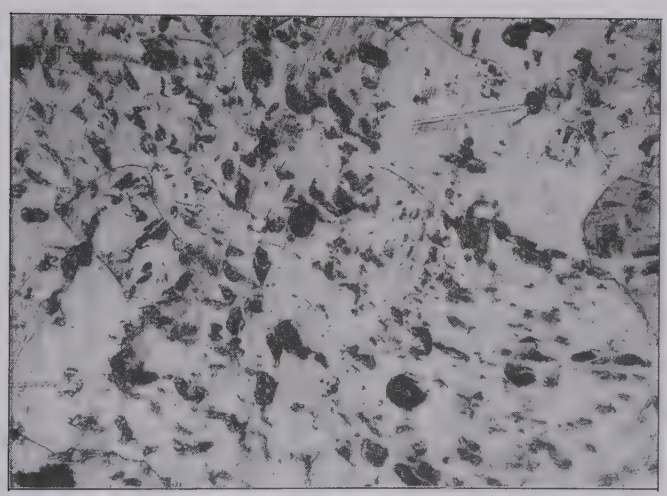


"i" x 400

ρ = 360 Ω.cm

porosité = 16 %

Ø grains = 25 à 62 µm



"i" x 400

Echantillon 3B chauffé (396 h. à 1900 / 900 °C)

Fig. 55

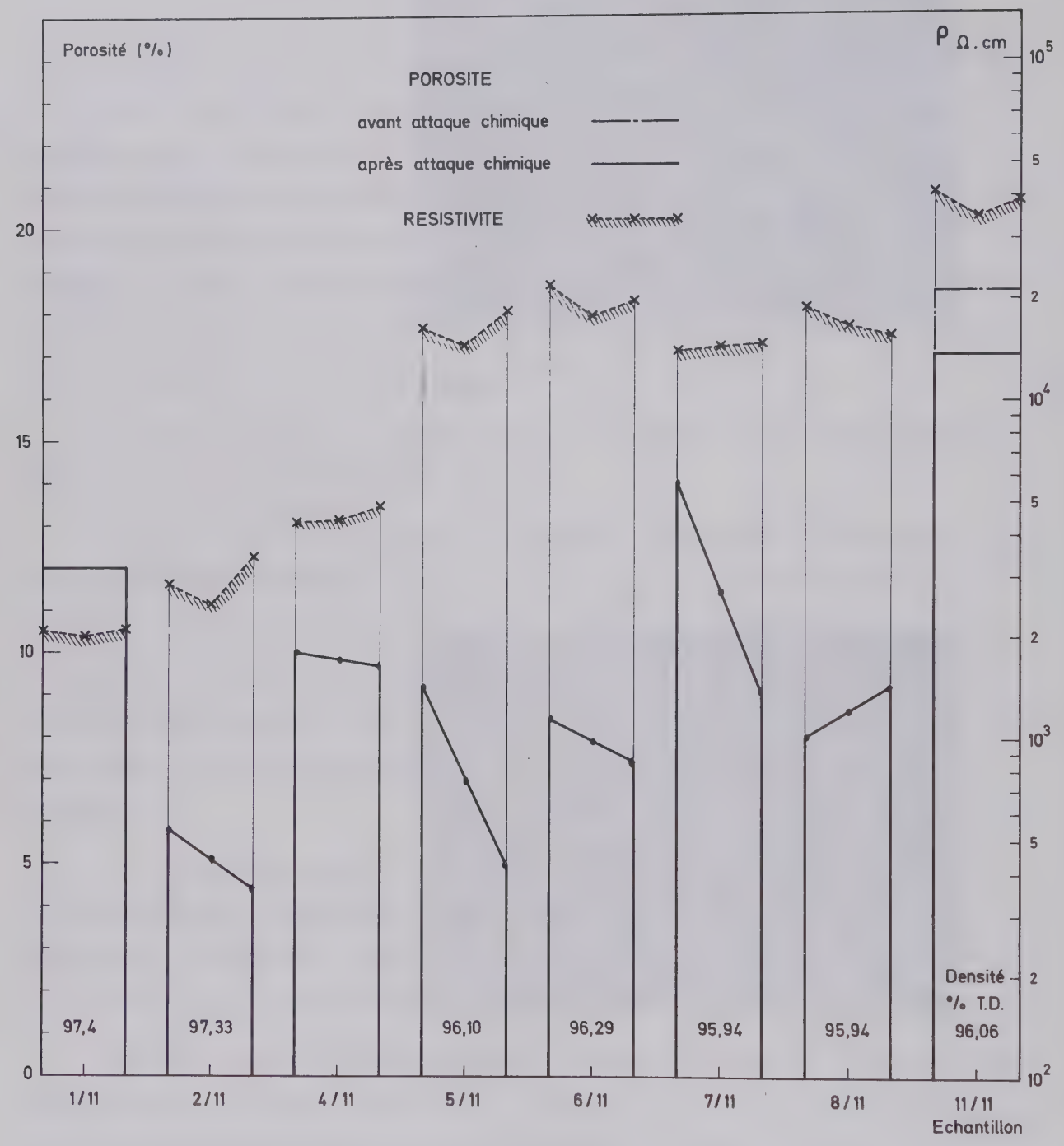


Fig. 56 _ Résistivité et surface de porosité avant chauffage

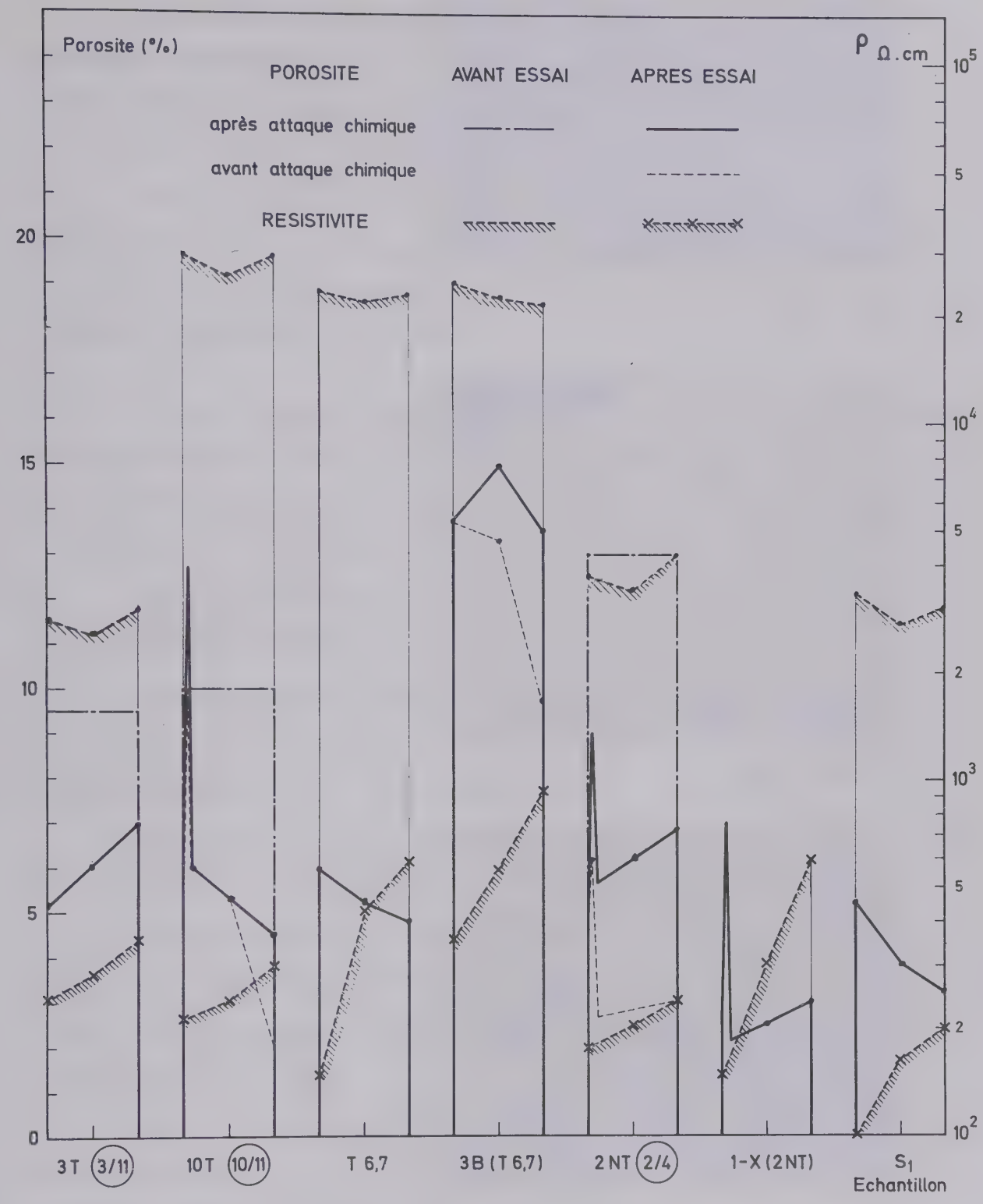
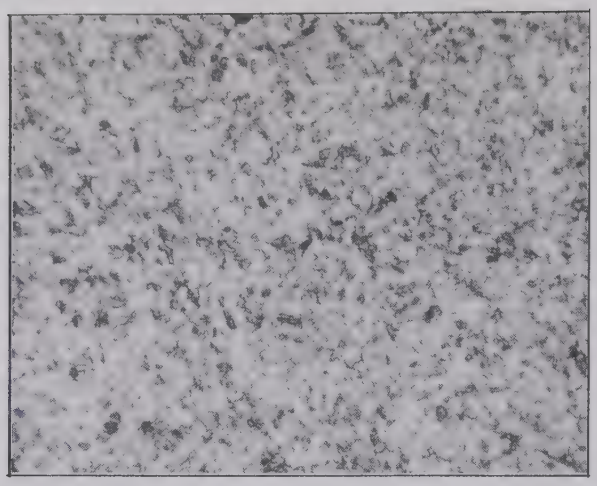


Fig. 57 _ Résistivité et surface de porosité après chauffage



Avant chauffage x300

ρ = 5250 Ω.cm

porosité = 13,8 %

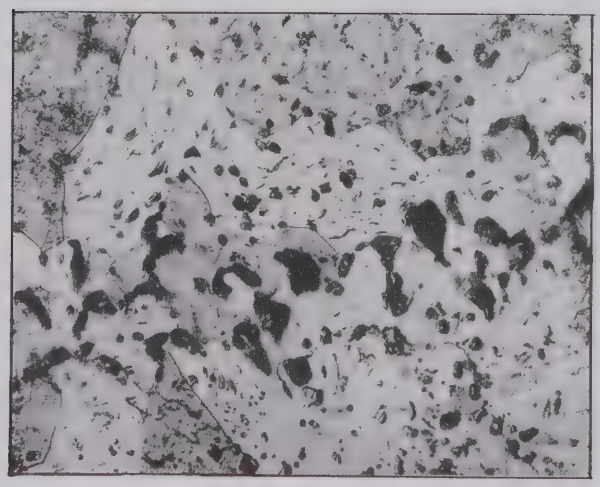
Ø grains = 15 µm

"i" après chauffage x400

ρ = 177 Ω.cm

porosité = 4,7 %

Ø grains = 100 à 250 µm



"i" après chauffage x400

ρ = 177 Ω.cm

porosité = 8,5 %

Ø grains = 100 à 250 µm

Echantillon 2 NT avant et après chauffage (3h. à 2500 / 1080 °C)

Variation de la porosité

Fig. 58

Au-delà de 2 500 °C, le phénomène d'évaporation-condensation (Fig. 66) provoque un transport de UO_2 de la paroi chaude vers la paroi froide et on obtient un UO_2 recristallisé dans lequel il n'apparaît pas de porosité [21] avec des joints de grain de grande dimension. (Fig. 68 b)

Nous constatons que la porosité varie donc dans de grandes proportions à proximité des zones chaudes et qu'elle est souvent minimale dans la zone périphérique des faces polies des pastilles contrôlées ; il y a donc une nouvelle répartition de la porosité orientée par le gradient thermique.

VI.1.3 - Résistivité et porosité : Avant essai thermique, les valeurs mesurées de ρ ne sont pas influencées par la surface occupée par la porosité (Fig. 56) ; les échantillons 1/11 et 4/11 ont une porosité plus importante que ceux repérés 5/11, 6/11 et 8/11 dont la résistivité est nettement plus élevée.

On peut donc dire que la porosité n'est pas le paramètre prépondérant, responsable de la variation de ρ .

Après les essais thermiques, une augmentation du diamètre des grains va généralement de pair avec une diminution de la porosité [22, 25] et la valeur de ρ a considérablement diminué sur tous nos échantillons.

Cependant, les porosités les plus faibles correspondent aux valeurs de ρ les plus élevées (Fig. 57) sur les profils de ρ comparés aux surfaces de porosité .

Il semble que l'augmentation de conductivité, provienne de l'amélioration des résistances de contact intergranulaires, plutôt qu'à celui occasionné par une diminution générale de la porosité ; ceci malgré la décohésion des grains constatée sur certains échantillons (Fig. 38-62 a).

Par contre, sur des échantillons chauffés à des températures supérieures, la décohésion des grains paraît plus faible (Fig. 43, 47) et la résistivité est plus élevée en zone "e" (périphérie des pastilles).

Le cas de l'échantillon 3B figure 55, se signale par sa forte porosité après essai qui est répartie uniformément en pourcentage sur toute la face examinée ; le profil de résistivité demeure conforme aux autres pastilles, la valeur de ρ étant la plus élevée (Fig. 57). La densité de cet échantillon, mesurée après essai a été trouvée égale à 10,36 ce qui traduit une grande porosité fermée.

VI.2 - INFLUENCE DU CYCLE DE CHAUFFAGE

Les résultats faisant l'objet du chapitre 3 de cette étude, ont été regroupés sur des graphiques qui traduisent la variation de ρ mesurée à la température ambiante, en fonction des cycles identiques de chauffage, la durée de chaque cycle et leur nombre, variant selon les échantillons.

Les essais effectués par la suite n'ont pas permis de conserver ce processus, les échantillons étant souvent détruits par les essais, ou en cours de polissage.

Cependant, il a été possible d'obtenir 3 essais avec contrôle de ρ entre chacun d'eux sur l'échantillon T 6,7, Chapitre 3 - Tableau II - Figure 13 b) - Chapitre 5.4 - paragraphe 3), chaque palier étant effectué dans les conditions suivantes :

1 — 50 heures au palier de température : θ_c 630 °C θ_f 271 °C θ_{max} 790 °C

2 — 112 heures au palier de température : θ_c 674 °C θ_f 286 °C θ_{max} 820 °C

3 — 396 heures au palier de température : θ_c 1 900 °C θ_f 900 °C θ_{max} 1 900 °C

Le graphique figure 59, montre la variation de ρ , mesuré à la température ambiante, au cours de ces essais .

Trois courbes ont été tracées à partir des valeurs relevées sur les zones "i"-"c"-"e" ; on remarque une stabilité relative des valeurs de ρ aux emplacements de mesure "c" et "e". Par contre, à la lisière du trou central, repérée "i", on constate une augmentation de ρ après le deuxième chauffage, suivi d'une diminution très importante après l'essai à haute température.

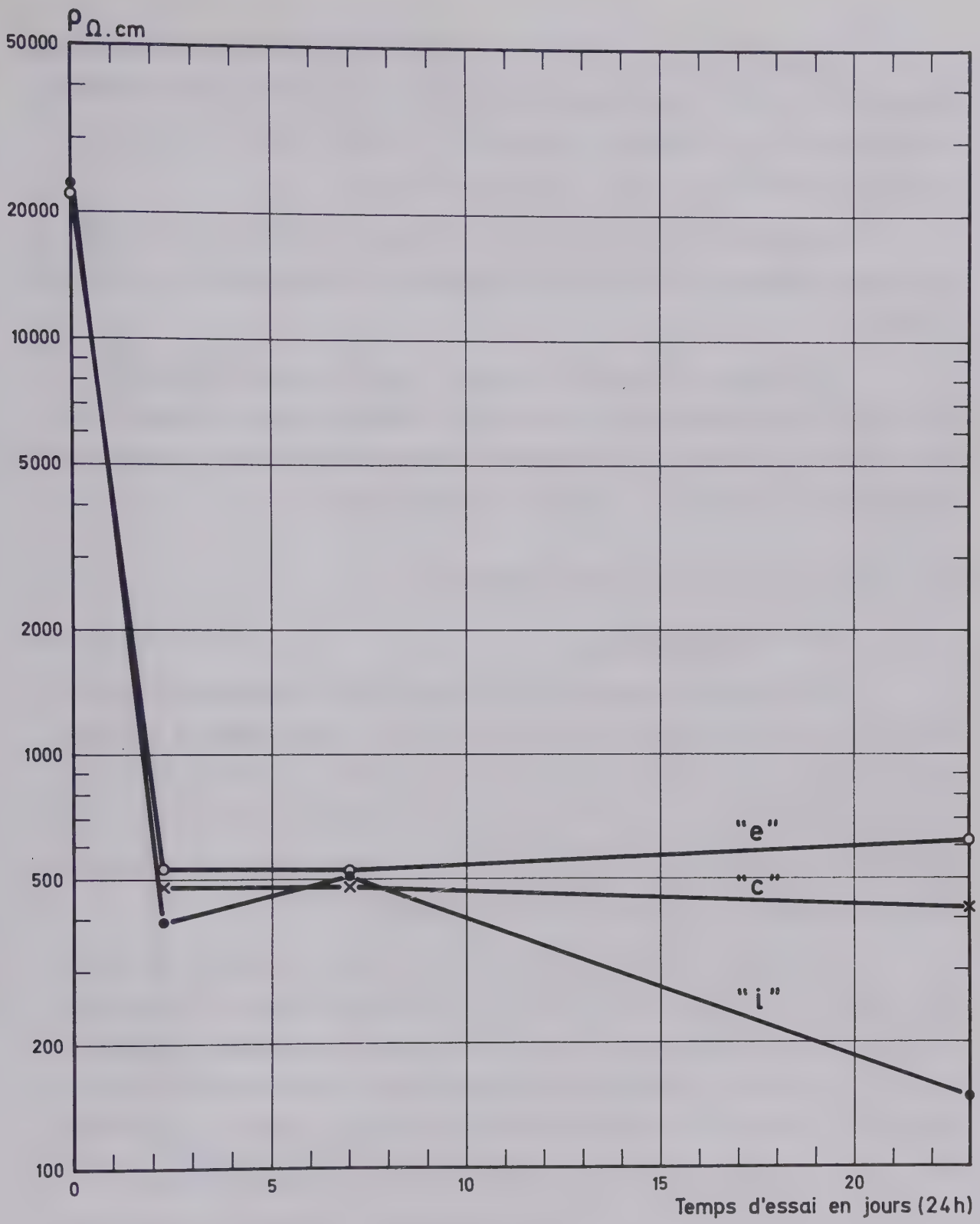


Fig. 59 _ Résistivité ρ mesurée à l'ambiante en fonction des essais thermiques

Cet échantillon ayant déjà subi un chauffage 162 heures avant les 396 heures d'essai à 1900 - 900 °C, ne présente pas des valeurs de résistivité particulièrement différentes de celles obtenues avec un échantillon chauffé 3 heures en une seule fois à 2 500 - 1 080 °C : 1-X (2 NT) - histogramme Fig. 57.

Cet échantillon est le seul à avoir subi des cycles de chauffage à des températures différentes, avec contrôle de la résistivité à chaque retour à la température ambiante.

Il ne semble pas, en ce qui concerne les essais aux températures élevées, qu'il y ait une modification profonde de la valeur de la résistivité après chauffage, lorsque cette dernière a été stabilisée par un essai d'une durée de 48 heures à une température maximale de l'ordre de 800 °C, fixée par le temps de recuit.

VI.3 - TAILLE DES GRAINS - MONOCRISTAUX [27]

VI.3.1 - Taille des grains

L'examen de la microstructure avant essai a permis la comparaison entre la taille des grains et la valeur de la résistivité électrique. Les contrôles ont eu lieu sur deux groupes d'échantillons : Fig. 17, 33 et 34. Nous avons constaté, en effectuant un classement des échantillons dans le sens d'une augmentation de la résistivité, que le diamètre moyen des grains tendait à diminuer de manière systématique, alors que la surface de porosité n'avait pas d'orientation bien précise.

En provoquant sur ces échantillons un accroissement de la taille des grains, par chauffage sous vide, il a été obtenu une microstructure différente, orientée par la répartition de la température, allant du centre chaud à la périphérie froide des pastilles. Les mesures de résistivité effectuées sont également orientées dans le sens du gradient thermique et traduisent une résistivité plus faible près des zones chaudes.

Nous avons également constaté que la diminution de la porosité après chauffage, n'avait pas une orientation toujours identique comparée à la variation de la résistivité.

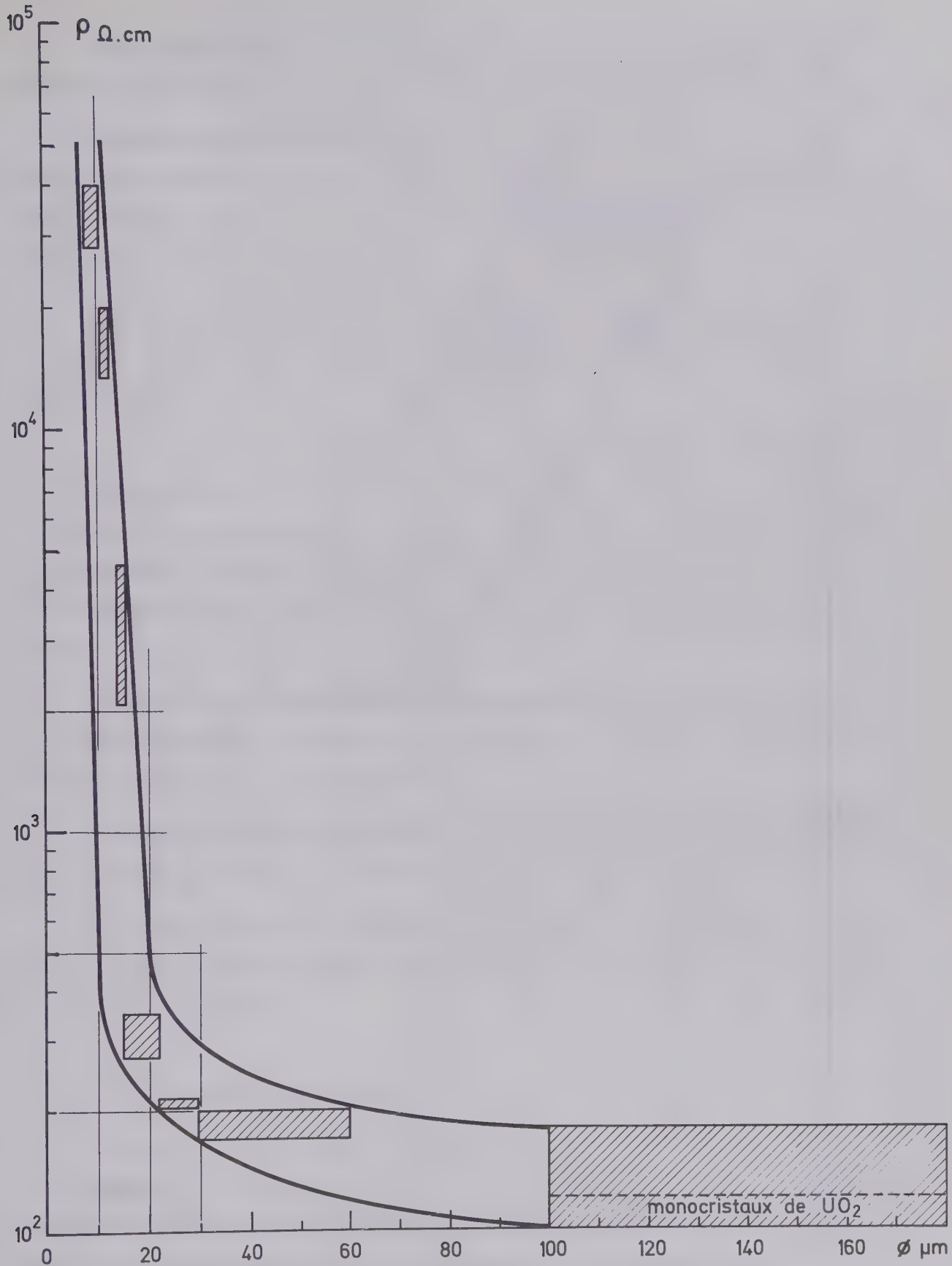
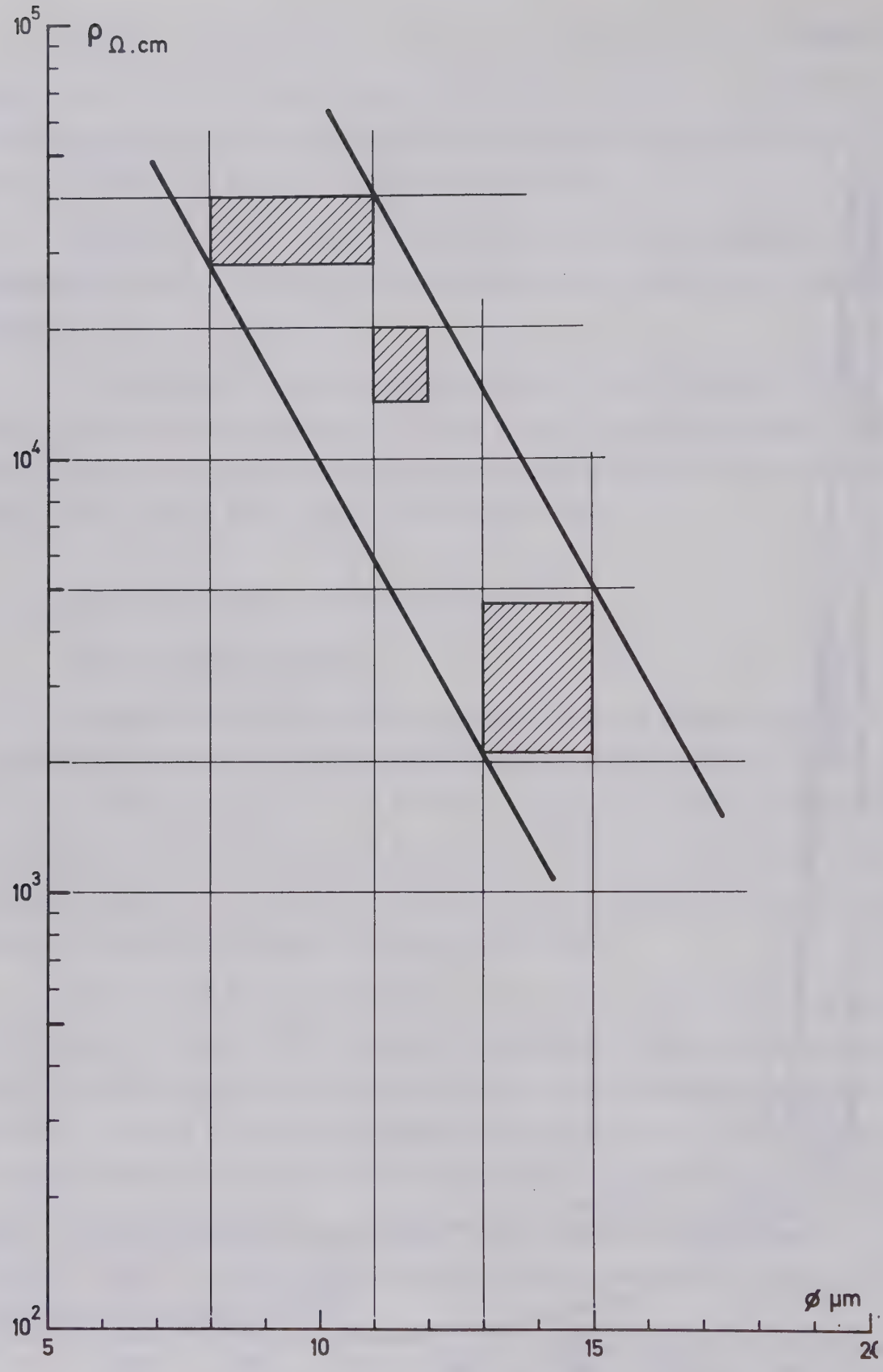

10^5
ρ Ω.cm
10^4
10^3
10^2
monocristaux de UO_2
0
20
40
60
80
100
120
140
160
ø µm

Fig. 60



Résistivité en fonction du diamètre des grains avant chauffage

Fig. 60 bis

Ces observations nous ont amené à tracer une courbe enveloppe des valeurs mesurées de ρ (Ω.cm) en fonction du diamètre moyen des grains $\emptyset$ (μm). (Fig. 60).

Les points qui ont permis son tracé sont inclus dans les rectangles hachurés qui contiennent ainsi les mesures de résistivité relatives à des grains de tailles voisines ; à titre d'exemple, pour une taille de grain variant de 8 à 15 μm, la valeur de ρ est comprise entre 1 500 et 40 000 ohms.cm.

Les échantillons avant essai avaient une stoechiométrie voisine de 2,001 ; après essai, la stoechiométrie mesurée sur des échantillons représentatifs des différents essais thermiques variait entre $\leqslant$ 2,001 et 2,006.

Nous pouvons donc considérer que cette courbe rassemble des résultats obtenus à une température de 22° $\pm$ 2 °C sur des échantillons stoechiométriques, ne contenant pas plus de 300 p.p.m. d'impuretés, et d'une densité supérieure ou égale à 95% de la densité théorique. Nos essais n'ont pas confirmé que la surface de porosité apparente est liée à la dimension des grains, ni en relation constante avec leur diamètre après frittage.

Cependant, la courbe de la résistivité de ρ (Ω.cm) en fonction de la densité montre que l'augmentation de la densité correspond à une diminution des valeurs de la résistivité des échantillons concernés (Fig. 61).

La résistivité variant comme l'inverse de la taille des grains, nous pouvons dire que les fortes densités vont de pair avec les grains de gros diamètre.

Le désaccord entre les valeurs de la porosité mesurée en surface et la porosité fermée, ne peut provenir des fissures internes des échantillons ; nous n'avons pas trouvé de cavités sur nos pastilles.

VI.3.2 - Monocristaux de UO_2

Les grains que nous avons obtenu par nos types de chauffage à gradient thermique, n'ont pas dépassé des surfaces de 0,045 mm^2 ; des mesures de résistivité ont été effectuées sur des échantillons monocristaux hypostoechiométriques *. Les résultats obtenus sur des cristaux bruts (non taillés) ont donné lieu à des valeurs de ρ comprises entre 100 et 150 ohms.cm.

* Ces échantillons ont été fournis par le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (O/U $\simeq$ 1,998)

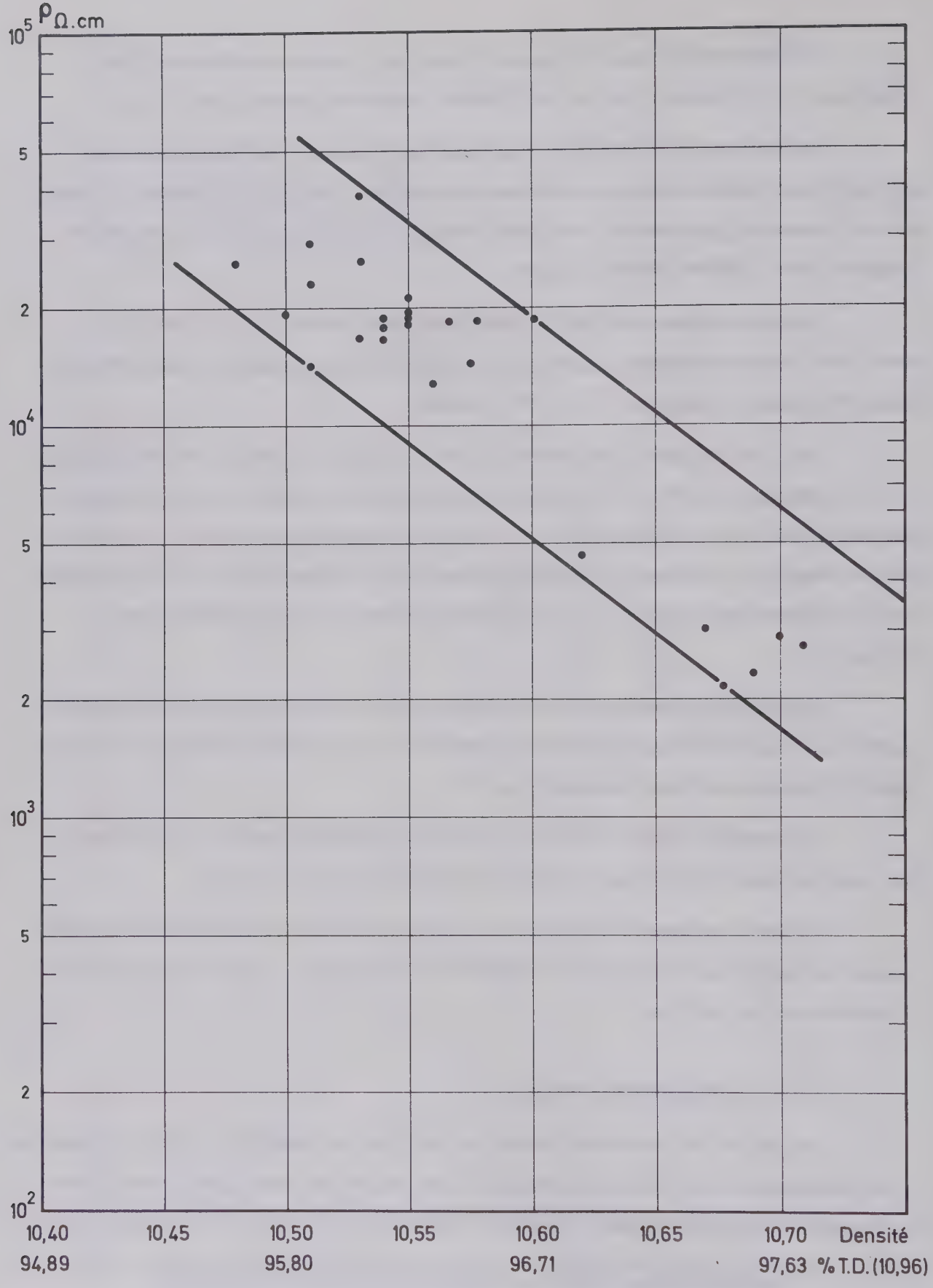
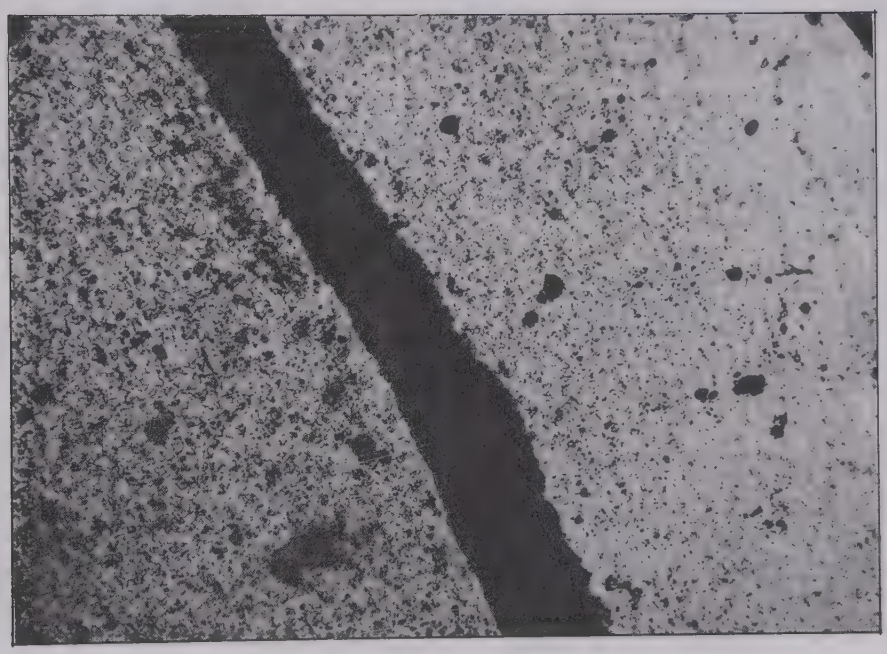


Fig. 61 _ Résistivité en fonction de la densité apparente

10 T x 400

(a)



2 NT x 71

(b)

Fig. 62

Dans ce cas, les mesures ont été rendues difficiles par l'absence de faces rectifiées, et une seule mesure par échantillon a pu être pratiquée.

Pour un monocristal taillé sous forme de parallélépipède rectangle, les valeurs de ρ ont été :

t = 22 °C	ρ_1	ρ_2	ρ_3
Face 1	121	124	124
ρ : Ω.cm			
Face 2	154	152	151

Après polissage, nous avons mesuré 121 Ω.cm de résistivité à 22 °C sur la face polie.

Ces résultats traduisent un matériau homogène ; cependant, la face 2 de l'échantillon avant polissage présente une différence de 25% avec la valeur de ρ mesurée sur la face 1.

Nous avons étudié un autre échantillon dont la résistivité à 22 °C a été trouvée comprise entre 9,34 et 10 ohms.cm. Cette valeur de ρ est la plus faible que nous ayons mesurée à la température ambiante.

Les monocristaux en notre possession n'étaient pas stoechiométriques. Cependant, les résultats des mesures de ρ, peuvent figurer sur la courbe de la résistivité en fonction du diamètre des grains (Fig. 60), malgré l'absence d'une étude systématique les concernant.

VI.3.3 - Comparaison avec d'autres résultats

Il semble que peu de chercheurs se soient préoccupés de l'influence de la taille des grains sur les valeurs mesurées de ρ. Cependant, R.A. WOLFE [19] a utilisé quatre échantillons frittés sous hydrogène dont trois à 1 745 - 1 800 °C et le dernier, 410 heures à 1710 - 1 770 °C.

La densité de ces échantillons était supérieure à 97,5% de la densité théorique. Le diamètre moyen des trois premiers était de 60 µm, celui du quatrième 150 µm, leur stoechiométrie étant de 2,003.

Il a trouvé également une conductivité plus faible pour les grains de petit diamètre.

SHOJI IIDA[24] a utilisé des échantillons frittés dont le diamètre des grains était de 18, 38 et 65 µm et un monocristal. Ils étaient hypostoechiométriques, sauf le premier échantillon : 18 µm de diamètre de grain (O/U) = 2,000). Les résultats qu'il a obtenu ont traduit une très faible valeur de σ ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) conduisant à des valeurs de ρ à la température ambiante, comprises entre 2 000 et 20 000 ohms.cm. L'échantillon fritté à 1 800 °C, dont le diamètre des grains était de 18 µm, a un ρ de l'ordre de 2 000 Ω .cm à 20 °C (O/U = 2,000), est en accord avec nos mesures avant essai pour une taille de grain voisine ($\sim$ 2 000 Ω .cm pour 15 µm dans cette étude).

Les autres résultats obtenus par IIDA ne correspondent pas aux nôtres, notamment en ce qui concerne le monocristal de UO_2 (O/U = 1,994) pour lequel σ est voisin de $10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 27 °C. ($\rho = 10^6$ Ω .cm).

Il signale que pour les basses températures ($<$ 700 °K) la conductivité dépend de la stoechiométrie, des impuretés et des joints de grain. Nous avons supposé l'influence de ces derniers dans ce chapitre au paragraphe 3.2.

J.L. BATES, C.A. HINMAN, and T. KAWADA [32] ont trouvé à 295 °K une résistivité voisine de 950 Ω .cm identique pour UO_2 monocristallin et polycristallin (O/U = 2,001 - 10,19 densité théorique) ; la taille des grains des échantillons n'est pas spécifiée.

C.F. LUCKS and H.W. DEEM[17] ont effectué des chauffages analogues, et ont trouvé une augmentation de ρ avec la densité ; cependant, le rapport O/U n'était pas indiqué et la densité de leurs échantillons variait de 87,4 à 95,3% de la densité théorique.

M. BRAUNOVIC and C.W. HAWORTH[33] ont trouvé une relation entre la surface des grains et la résistivité du fer ; dans leur étude ρ croît lorsque la surface des joints de grains augmente. M.B. KASEN [34] aboutit aux mêmes conclusions en ce qui concerne la résistivité de l'aluminium.

VI.4 - STOECHIOMETRIE

VI.4.1 - Influence du rapport O/U sur la résistivité

ARONSON et ALL[35] ont mesuré la conductibilité électrique de UO_{2+x} en fonction de la teneur en oxygène, au cours de chauffages à faible gradient de température entre 500 et 1 150 °C sous atmosphère d'hélium.

Les échantillons de UO_2 utilisés étaient des plaques à 98 - 99% de la densité théorique, d'un diamètre de grain supérieur à 60 µm dont le rapport O/U variait de

2,001 à 2,23

D'après les résultats obtenus σ peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = \frac{A}{T}\ 2x\ (1 - 2x)\ e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (18)$$

dans cette formule $\sigma = \frac{1}{\rho}$: $(ohm.cm)^{-1}$ T (°K) : température absolue

E = 0,30 eV l'activation d'énergie $A = 3,8.10^6$

k = constante de Boltzman : $0,8625\ 10^{-4}$ eV.

Le tracé de la courbe traduit la diminution de la conductivité σ lorsque le rapport O/U tend vers 2,000.

Nous remarquons que les échantillons avaient une forte densité et un très grand diamètre de grain, ce qui n'est pas le cas des pastilles qui ont été étudiées par de nombreux chercheurs ; rappelons que nos échantillons avaient entre 7,5 et 15 µm de diamètre de grain et 95 à 97% de la densité théorique.

VI.4.2 - Stoechiométrie et résistivité après traitement thermique sous vide

La diminution importante de la résistivité après essai thermique, a été signalée par de nombreux auteurs dont la majorité met en cause l'oxydation des échantillons. Certains expérimenteurs n'ont plus constaté ce phénomène en opérant sous atmosphère d'hydrogène [19] ou avec un mélange d'hydrogène et d'argon[32]. Ils attribuent l'oxydation sous atmosphère inerte, à l'oxygène et l'eau contenus dans l'argon ou l'hélium.

Les essais ayant eu lieu sous vide ont conduit également à constater une forte diminution de résistivité au retour à la température ambiante ; les explications fournies sont parfois différentes [17, 18] en ce qui concerne une oxydation de l'échantillon en surface, ou se traduisant par une modification du rapport O/U[19].

Dans cette étude, nous avons également toujours retrouvé une diminution de résistivité après nos traitements thermiques sous vide. Les nombreux examens pratiqués sur la microstructure n'ont pas mis en évidence une oxydation ou un changement de phase. De ce fait, nous avons contrôlé la stoechiométrie après un essai à basse température, et après quatre traitements thermiques compris entre 1 500 et $\geq$ 2 500 °C ; tous les résultats ont traduit une conservation du rapport O/U initial qui variait de 2,001 à 2,006.

Nous ne pouvons donc pas imputer la diminution systématique de ρ après essai, à une oxydation de l'échantillon qui aurait modifié sa stoechiométrie. D'autre part, les mesures de résistivité après les chauffages sous vide étaient identiques avant et après polissage, ce qui n'accrédite pas l'hypothèse d'une oxydation en surface.

Citons à titre d'exemple le cas de l'échantillon 2 NT chauffé 3 heures à 2 500 - 1 080 °C dont la hauteur a été réduite de 20% à la suite des trois polissages successifs réalisés sur une de ses faces.

Les mesures de ρ effectuées sur des pastilles traitées découpées par tronçonnage, à partir du cylindre initial ou sur des fragments d'échantillons détériorés en cours d'essai, ont donné lieu à des résultats identiques à ceux relevés aux emplacements habituels "i"-"c"-"e".

Les valeurs de σ, calculées à partir de la formule donnée par ARONSON et All au paragraphe précédent (VI-4.1) permettent le tracé de la courbe Fig. 63, pour laquelle nous avons porté en ordonnée $\rho = \frac{1}{\sigma}$; la formule ayant permis son tracé, a été établie à partir de mesures de σ effectuées entre 500 et 1 150 °C ; quoique ces températures soient très éloignées de celle à laquelle nous avons appliqué cette formule, nous avons tenté de voir si son champ d'application pouvait être élargi, étant donné que la conduction de UO_{2+x} est du type P jusque vers 1 250 °K [32].

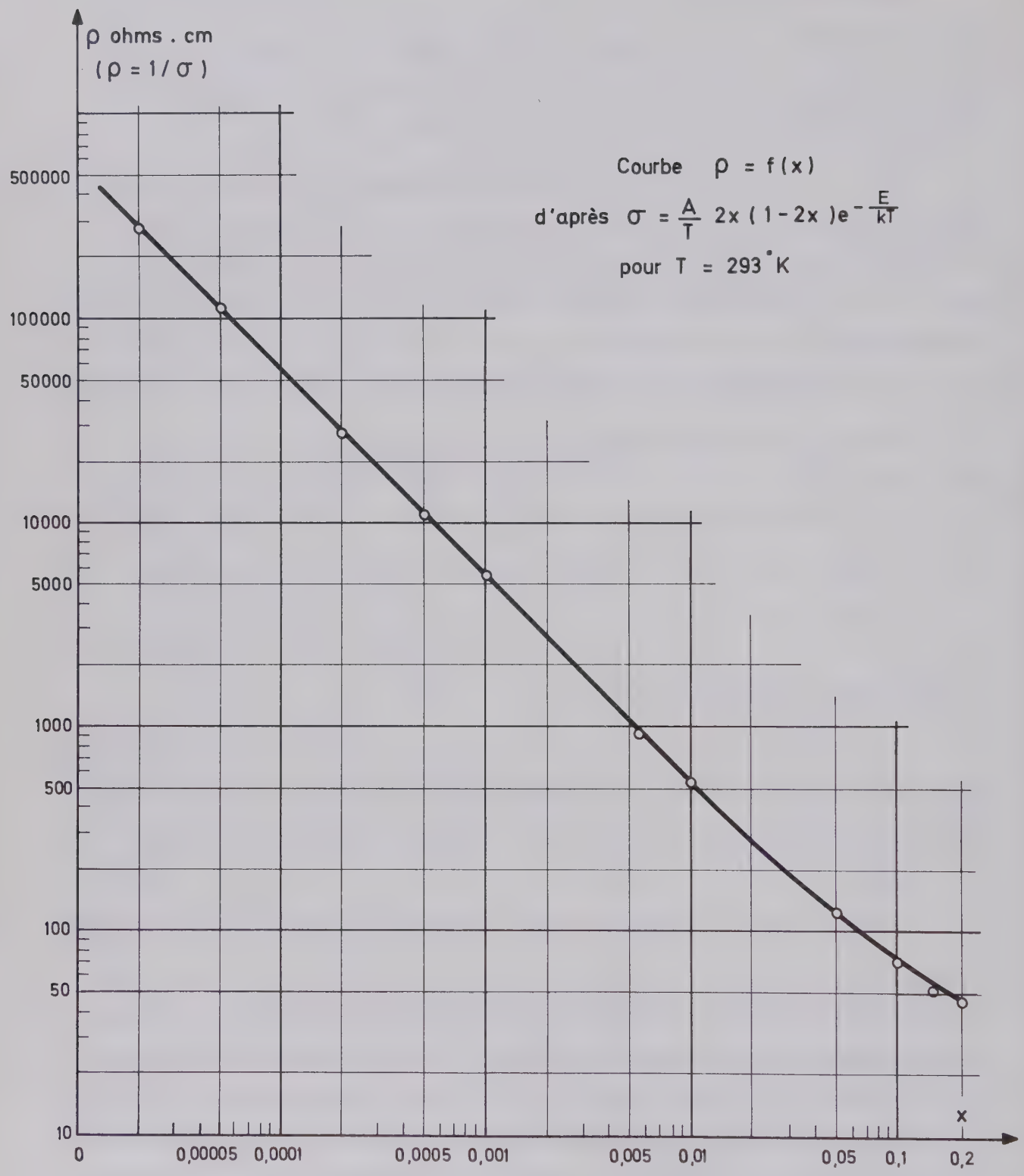

ρ ohms . cm
(ρ = 1/σ)
Courbe ρ = f(x)
d'après σ = A/T 2x (1-2x) e^-E/kT
pour T = 293°K
500000
100000
50000
10000
5000
1000
500
100
50
10
0
0,00005
0,0001
0,0005
0,001
0,005
0,01
0,05
0,1
0,2
x

Fig. 63

Le tableau ci-dessous compare nos résultats concernant le rapport O/U et la résistivité de ρ avant et après chauffage, avec les valeurs déduites de l'expression(18) indiquée par ARONSON et ALL.

		Echantillon avant chauffage	Echantillon après chauffage
cette étude	Rapport O/U	$\leqslant$ 2,001 à 2,006	$\leqslant$ 2,001 à 2,006
	ρ : Ω .cm	$\geqslant$ 40 000 à 1 500	600 à 150
ARONSON et ALL	Rapport O/U	2,00014 à 2,0035	2,01 à 2,04
	ρ : Ω .cm	40 000 à 1 500	600 à 150

De ce fait, nous ne pouvons pas appliquer cette formule après des chauffages sous vide, alors que les échantillons non traités ont des valeurs de résistivité à 20 °C qui peuvent s'y trouver représentées. On remarque que nous possédons des rapports O/U avec quatre chiffres significatifs, alors qu'une comparaison plus précise des résultats en aurait exigé cinq.

VI.4.3 - Contrôle du réseau cristallin*

Un examen de diffraction aux rayons X, effectué sur un échantillon témoin et la pastille 3/4 chauffé 80 heures à 440 °C, n'a pas indiqué la présence de contraintes au sein du réseau cristallin : en effet, les profils obtenus pour la raie (311) dans le cas des deux échantillons ne présentent pas d'élargissement, les deux pics $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont bien nets et symétriques. Ce tracé correspond à un UO_2 non oxydé et a un état de cristallisation des grains identique. (Fig. 64)

*Service de recherche de métallurgie appliquée C.E.N.S.

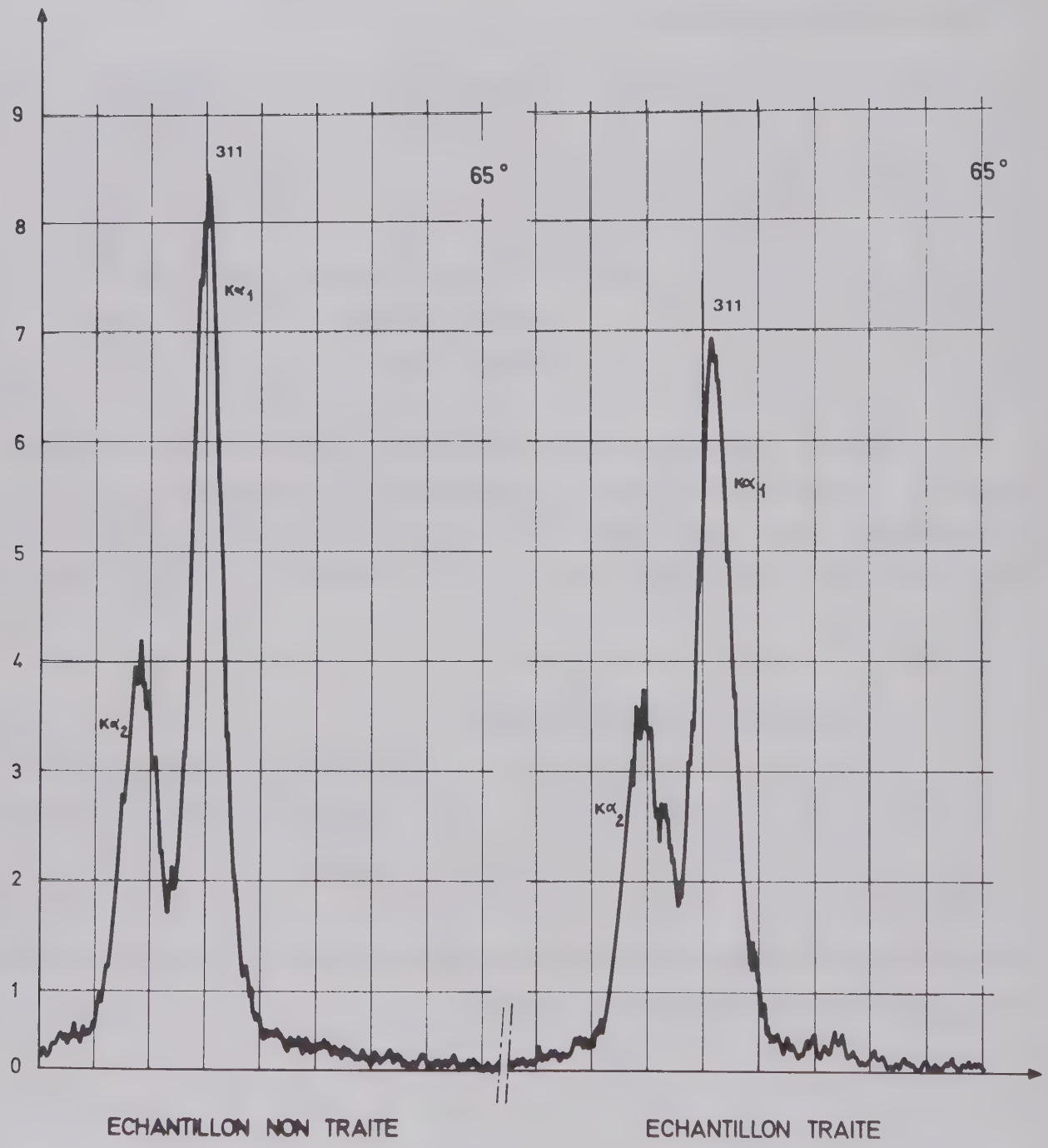

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
311
65°
Kα1
Kα2
311
65°
Kα1
Kα2
ECHANTILLON NON TRAITE
ECHANTILLON TRAITE

Fig. 64

ADDITIF

A.1 - REPARTITION DES TEMPERATURES

A.1.1 - Echantillons spéciaux

Pour évaluer les températures sur la paroi des échantillons chauffés à basse et à haute température nous avons utilisé des pastilles spéciales, percées de deux trous débouchant sur les faces permettant l'introduction de thermocouples en position verticale ; de ce fait, les trois points de mesure de la température étaient situés sur des rayons, dont les distances au centre de l'échantillon étaient :

$R_1 = 4,05$ mm $\qquad R_2 = 5,05$ mm $\qquad R_3 = 6,5$ mm

la paroi étant située au rayon $R_0 = 2,85$ mm ne pouvait pas être contrôlée, le diamètre de la soudure des deux fils constituant le thermocouple étant trop important.

Nous avons tracé nos courbes de la température de UO_2 en fonction du rayon de la pastille, pour des valeurs de T non étudiées par STORA et COLL [6] (Fig. 65), la partie en trait interrompu correspond à l'absence de point de mesure sur la paroi interne.

Pour les autres valeurs de T nous avons tenu compte de leur tracé, des indications de nos thermocouples, et du grossissement des grains de UO_2.

A.1.2 - Etudes antérieures

Les études de J.R. Mac EWAN[22], concernant le grossissement équiaxe des grains de UO_2, nous ont permis de déduire à partir de la surface des grains et de la durée des essais, la température qui en découle dans la zone chaude ; les résultats sont en accord avec les indications des thermocouples et avec ceux obtenus par la courbe de répartition de la température.

A.1.3 - Mesures par thermocouples tungstène rhénium

Au delà de la température de 1200 °C, les thermocouples WRe 5% - WRe 26% que nous avons utilisés ont introduit des erreurs du fait de la torsade effectuée à leur extrémité (5.3 et Fig. 36) la correction effectuée après étalonnage nous a permis une mesure de T correspondant à celle indiquée par la courbe figure 65.

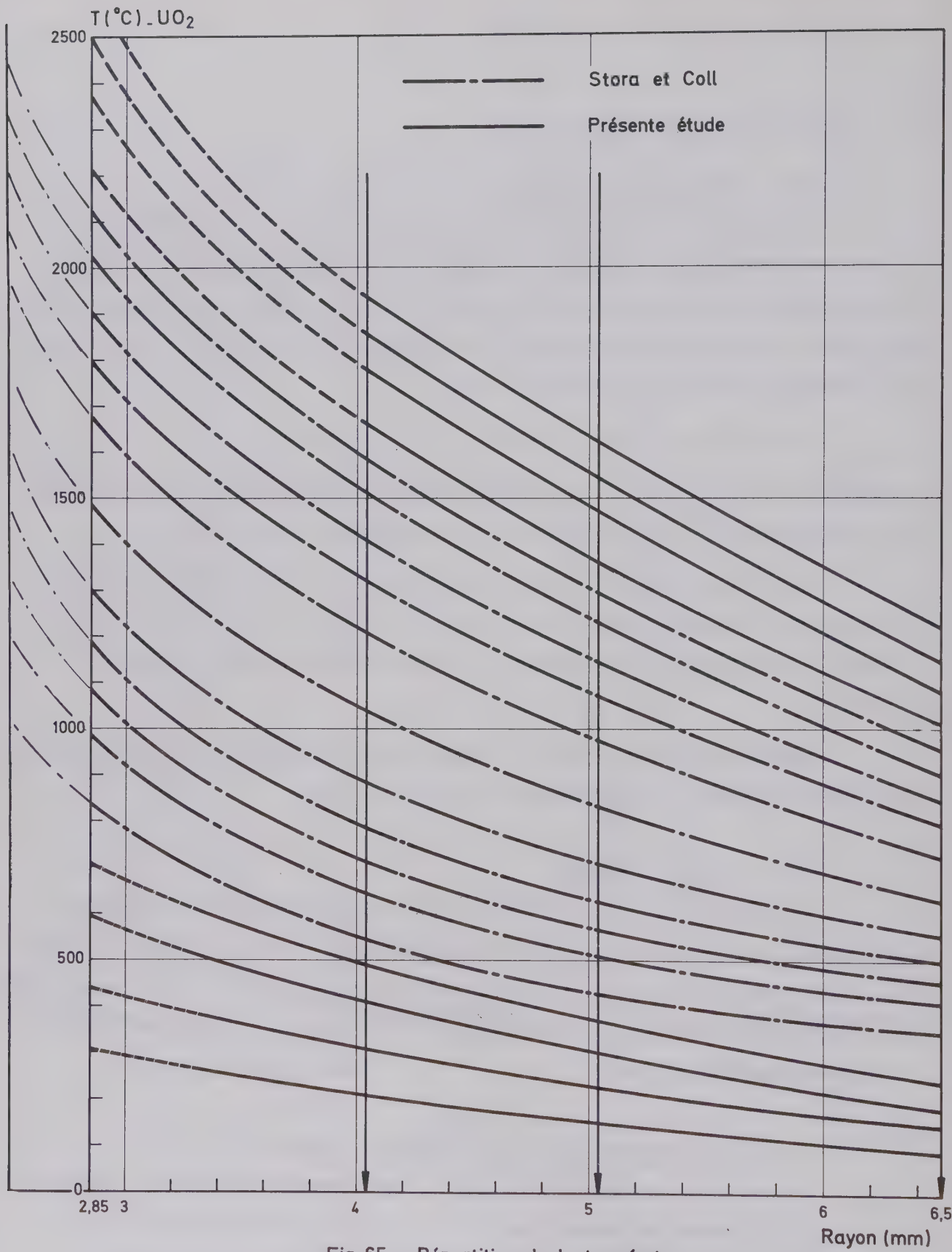


Fig. 65 _ Répartition de la température

Le relevé de l'intensité du courant traversant l'électrode de chauffage a également permis une évaluation de la température à proximité du bord interne des pastilles ; la comparaison étant effectuée entre l'intensité absorbée et la température indiquée par les méthodes précédentes.

A.1.4 - Conclusions

Les diverses méthodes employées permettent un recoupement acceptable des divers résultats obtenus lors des essais aux températures supérieures à 1 400 °C et conduisent à donner la température maximale à ± 100 °C et la température froide à ± 50 °C. Pour les températures inférieures à 1 400 °C, les courbes de la figure 65 nous ont permis d'indiquer la température du point le plus chaud de la pastille en cours d'essai à ± 10% de la valeur trouvée.

A.2 - ANALYSE DU S I

Cet échantillon a été mentionné au chapitre V.5.3 ; la macrophotographie Fig. 66 montre l'échantillon après enrobage dans de l'araldite. Les points repérés 6 et 5 sont sur la paroi qui a été en contact avec l'électrode de tungstène ; la volatilisation du dioxyde d'uranium a été importante, et, il s'est condensé puis s'est recristallisé à proximité du trou du thermocouple centré sur le rayon 5,05 mm, aux points repérés 4,7 et 3.
La figure 67 (a) met en évidence l'apport de matière contre le bord interne de la pastille, la figure 67 (b) détaille la zone repérée 4 sur la figure 66.

Figure 68 (a) zone à grains basaltiques exempts de porosité, suivie de celle où s'est produit un grossissement équiaxe à porosité intra et intergranulaire : point 5 (Fig. 66).

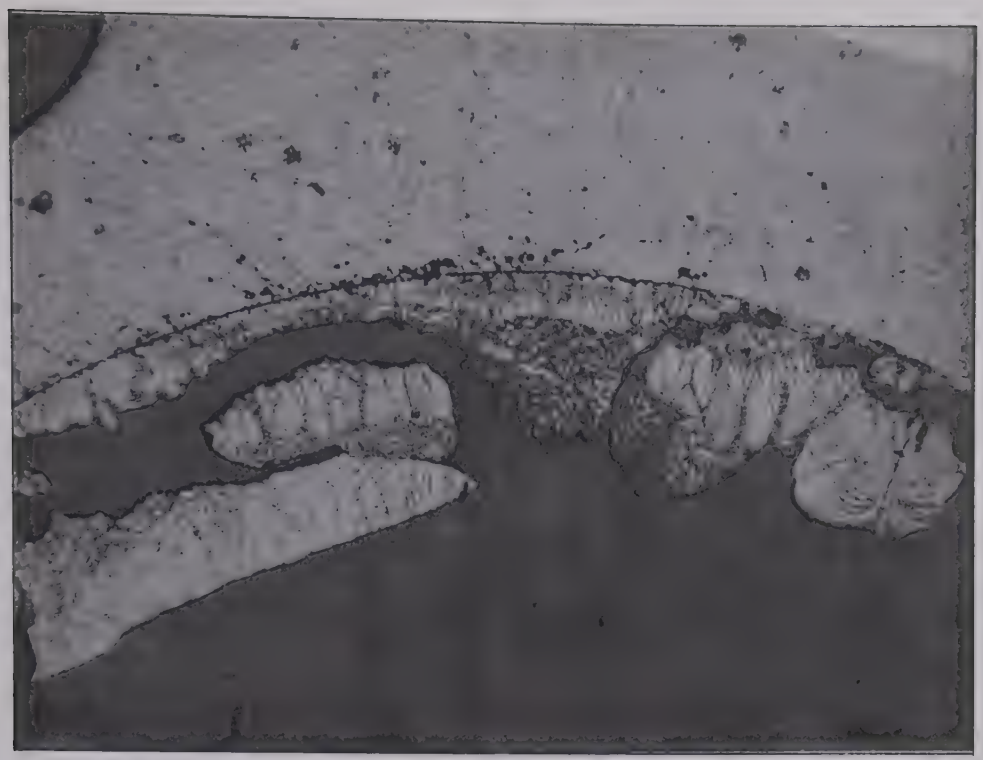
Figure 68 (b) zone à grains basaltiques recristallisés sans porosité : point 4 (Fig. 66).

Figure 69 (a) zone froide du trou thermocouple point repère : 2 (Fig. 66)

Figure 69 (b) zone présentant des inclusions de tungstène en provenance de l'électrode : point 7 (Fig. 66).

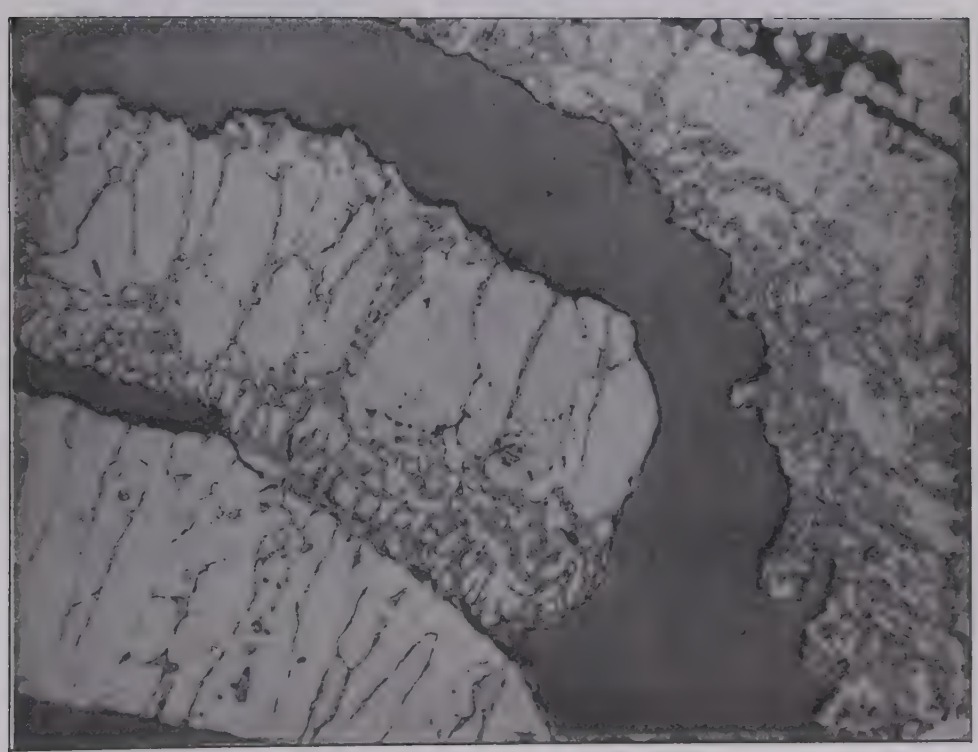
S_1 x 12

Fig. 66



S_1 x 43

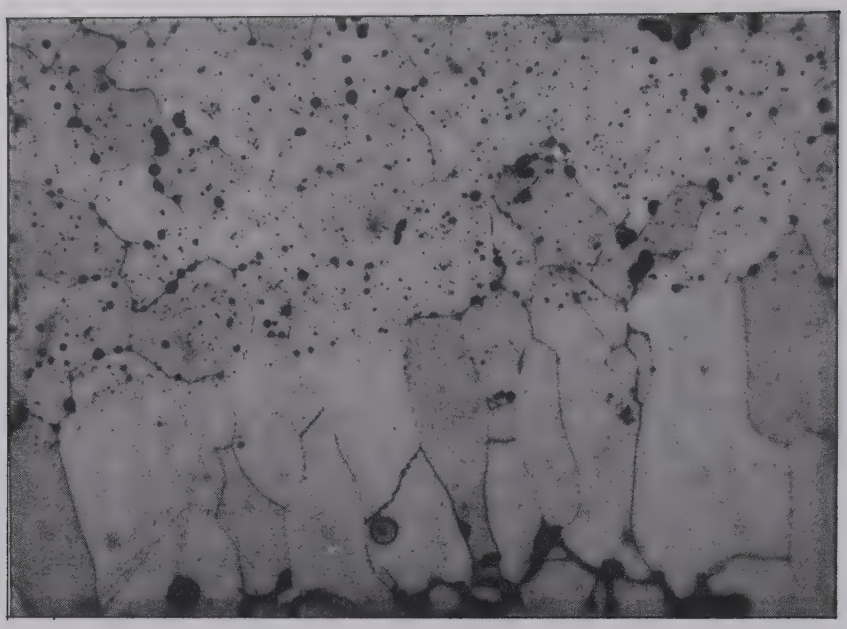
(a)



S_1 x 200

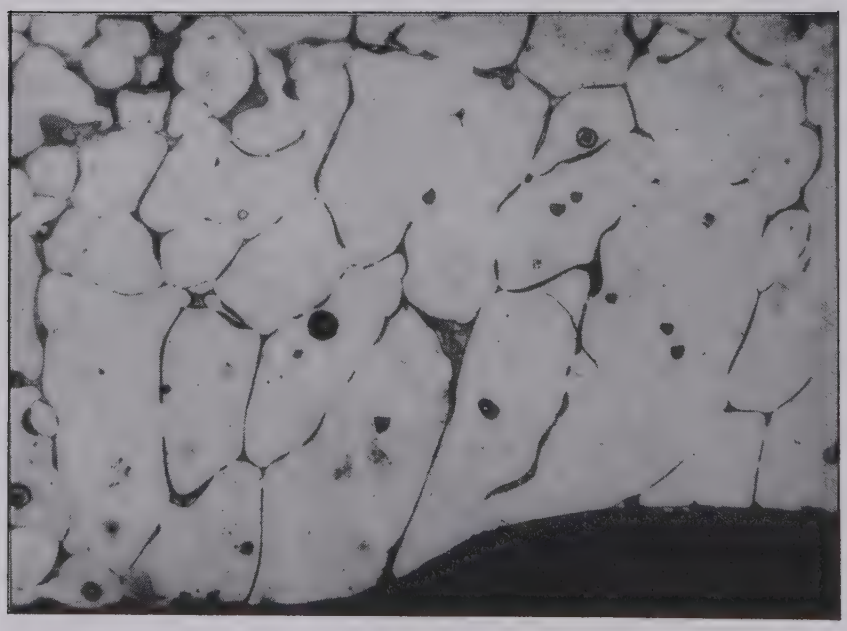
(b)

Fig. 67



S_1 x 400

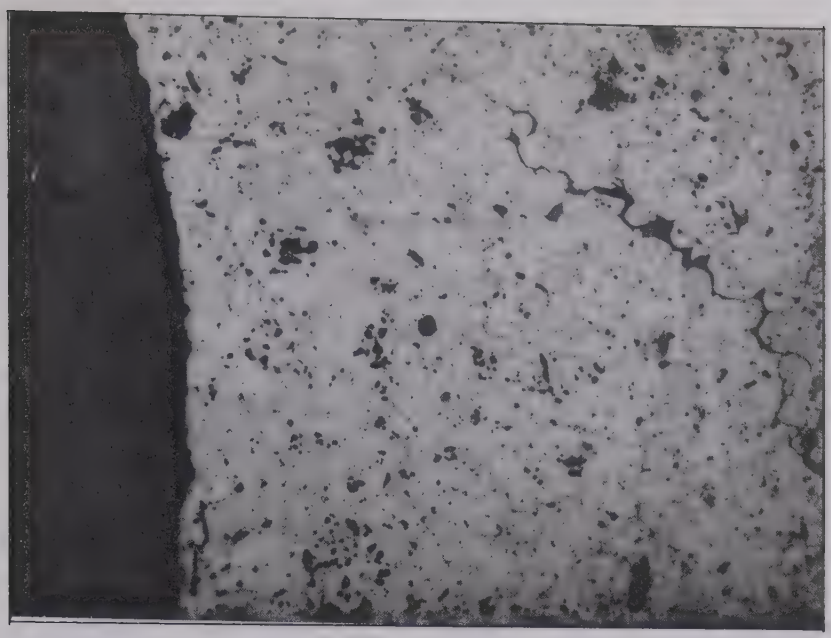
(a)



S_1 x 400

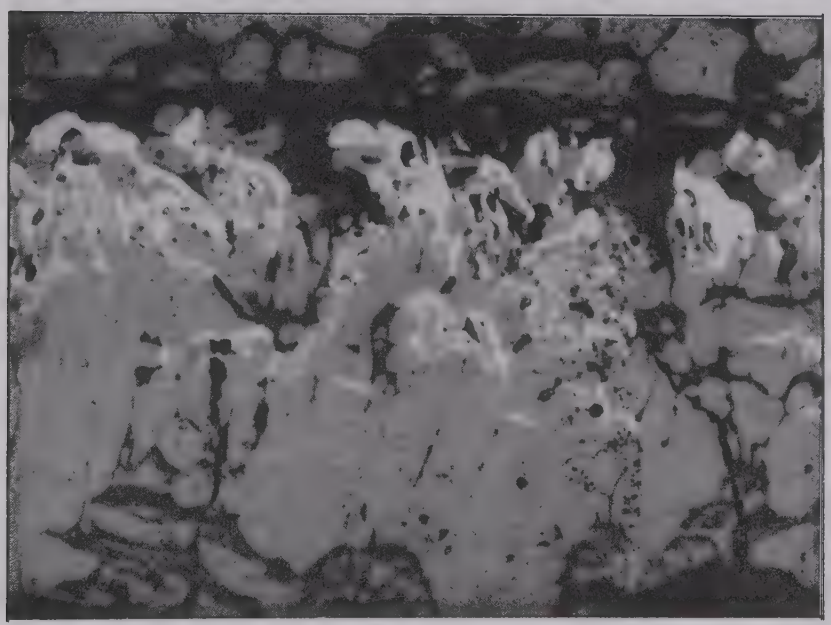
(b)

Fig. 68



S_1 x 400

(a)



S_1 x 400

(b)

Fig. 69

CONCLUSION

L'étude de la résistivité des pastilles de UO_2 fritté, mesurée à l'ambiante (22 °C ± 2 °C), avant et après des chauffages axiaux sous vide avec des échantillons cylindriques, a permis l'observation des faits suivants :

- Il n'y a pas de modification de la résistivité après les chauffages inférieurs à 100 °C.

- Une diminution très importante de la résistivité (20 000 à 1 000 ohms.cm) se manifeste dès le premier palier de chauffage de vingt quatre heures, pour des températures supérieures ou égales à 400 °C, sans qu'il y ait un changement de structure décelable du réseau cristallin, ni dans la composition stoechiométrique du matériau.

- Une corrélation entre la valeur de la résistivité et la taille des grains est constatée avant nos traitements thermiques ce qui explique, en partie, les différences importantes relevées sur les valeurs de la conductivité électrique mesurée par différents auteurs.

- Après des chauffages supérieurs à 1 500 °C ayant donné lieu à un grossissement important du diamètre des grains de UO_2 fritté, nous avons observé également une concordance très nette entre la variation de la microstructure provoquée par le gradient thermique et les valeurs de résistivité mesurées après retour à la température ambiante.

Pour des échantillons portés à des températures proches de la fusion sur la surface de leur paroi interne, la valeur de la résistivité varie du centre (150 ohms.cm) vers la périphérie (600 ohms.cm). Cependant, la fissuration des pastilles peut fausser les profils de résistivité relevés sur leur surface qui n'est plus homogène.

Au-delà d'une certaine température de chauffage, qui, dans le cas de nos échantillons, se situait au-dessus de 1 600 °C, les modifications apportées à la valeur de la conductivité de UO_2 mesurée après refroidissement à 22 °C, entrent dans une gamme beaucoup plus resserrée que ne le laissaient supposer les mesures préliminaires ; elle s'étend de 100 à 600 ohms.cm pour des valeurs initiales comprises entre 2 000 et 40 000 ohms.cm, et les faces opposées des échantillons ont maintenant des résistivités identiques qui traduisent une homogénéisation atteignant la totalité de la pastille.

Nos chauffages n'ont pas affecté la stoechiométrie ; de ce fait, la formule donnée par ARONSON et ALL, tracée à la température ambiante n'est pas applicable.

Les mesures pratiquées à la température ambiante sur des monocristaux de dioxyde d'uranium très proches de la stoechiométrie (O/U = 1,998) nous ont procuré des valeurs de résistivité qui peuvent s'inclure dans notre courbe de ρ en fonction de la taille des grains de UO_2 ; celle-ci après homogénéisation de la microstructure, est le paramètre prépondérant responsable des variations de la conductivité relevées à la température de 22 °C.

REFERENCES

1 R. DELMAS

Génie Atomique; tome IV, volume 1, A6, p. 293 (1965).

2 H. NOUGUIER

Communication privée

3 H. HAUSNER

J. Nucl. Mat., vol 15, n° 3, p. 179-183 (1965).

4 R. CONTI

Rapport EUR. 4518 f (1970)

5 Handbook of chemistery and physics. (1969-70).

6 J.P. STORA, B. de SIGOYER, R. DELMAS, R. DESCHAMPS, B. LAVAUD, C. RINGOT

Rapport C.E.A. - R 2586 (1964).

7 A. LEDAC

Nouveau traité de chimie minérale - P. PASCAL, tome XV, fascicule 4, p. 622 (1967).

8 H. MARCHANDISE

Rapport EUR. 4568 f (1970).

9 H. GUNTHER RUDENBERG

Transitron, Electronic corporation, Wakefield, Massachusets, Q.D. 470.

10 W. CRAWFORD DUNLAP

J. Methods exp. phys., vol 6. Part B, p 34-36, (1959).

11 F.M. SMITS
Bell system tech. J. p 105, n° 34 (1955).

12 L.B. VALDES
Proc. I.R.E., 42, p 420-427, Fev. (1954).

13 A. SORRIAUX, A. RUBIO
Nucl. Inst. Met. p 233-34, 64 (1968)

14 Ed. SUNDE
Earth conductions effects in transmission système. E 386, p 47-51 (1949).

15 L.B. VALDES
Proc. I.R.E., vol. 40, p 1429-34, 26 nov (1952).

16 A. SORRIAUX
Thèse de doctorat d'état. Université de Paris (11.1.1972).

17 C.F. LUCKS; H.W. DEEM
B.M.I. - 1448 Rev. July 1, p J-1 à J-4 (1960).

18 R.K. WILLARDSON, J.W. MOODY, H.L. GOERING, J. INORG.
Nucl. Chem, 6, 19-33 (1958).

19 R.A. WOLFE
Tech Rept, WAPD-270 (1963)

20 A. PORNEUF
Rapport CEA - R 2014.

21 M. YUNUS
New. Nucl. Mat, 1, (1963).

22 J.R. Mac EWAN
Ceramics in Nuclear Energy Symposium, 15.10.61, p 37-41 (1961)

23 SIGEO AOKI, Yukio KOBAYASHI, Kenji SATO
J. Nucl. Science and Tech. vol 4, n° 8. p 408-14,8 (1967).

24 Shoji IIDA
Jap. J. Appl. Phys. Vol 4. 11 p. 833-38 (1965).

25 J.R. JOHNSON, H.G. SOWMANN
Uranium dioxyde : Properties and nuclear applications.
J. BELLE p 332. (1961).

26 M. VILLAMAYOR
Rapport C.E.A. R 3182 (1967).

27 A. RUBIO
C.R. Acad. Sc. Paris. t. 272, p 1435-1438 (21 juin 71) série B.

28 R.R. ASAMOTO, F.L. ANSELIN, A.E. CONTI
J. Nucl. Mat. 29, p 67-81 (1969).

29 T.R. PADDEN (J. BELLE)
Properties of uranium dioxyde p 569-89, 6 (1958).

30 A.M. ROSS
A.E.C.L. 1096, p55 (1960).

31 J.R. Mac EWAN, J.L. WHITTEN, J. HAYASHI
CRFD. 1025.

32 J.L. BATES, C.A. HINMAN, T. KAWADA
J. Am. Cer. Soc., vol 50, n° 12 (1967).

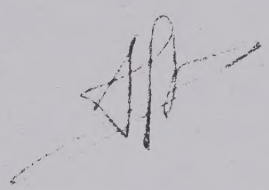
33 M. BRAUNOVIC, C.W. HAWORTH
J. Ap. Phys. vol 40, n° 9, 8. (1969).

34 M. B . KASEN
Philosop. Mag. 171, 21, p 599 (1970).

35 S. ARONSON, J.E. RULLI, B.E. SCHANER,
J. Chem. Phys., vol 35, n° 4, octobre (1961).

Manuscrit reçu le 15 mai 1972

Vu et approuvé

PARIS, le 22 mars 1972

Le Président de l'Université de PARIS VI